JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND **435.**

MIT VIER TAFELN.

1 9 2 4

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt des 435. Bandes.

Seite

Hess, Kurt, Wilhelm Weltzien und Ernst Messmer, Über Cellulose. (VIII. Mitteilung.) (Hierzu 4 Tafeln) 1

Zincke, Th., Über die Einwirkung von Salpetersäure und von Stickstofftetroxyd auf Tetrachlor- und Tetrabrombrenzcatechin und die entsprechenden Chinone 145

Meerwein, Hans, und Leo Gérard, Untersuchungen über intramolekulare Atomverschiebungen. I. Über die Anlagerung von Alkoholen an Camphen. 174

Meerwein, Hans, und Rudolf Wortmann, II. Über das Camphendichlorid 190

Meerwein, Hans, und Fritz Montfort, III. Racemisierungserscheinungen in der Campherreihe 207

Lindemann, Hans, und Hans Forth, Zur Kenntnis der Chinonmethide und Pseudophenolhalogenide. (II. Mitteilung) 219

Zetzsche, Fritz, Bildung und Altern der Schriftzüge 233

Goldschmidt, Stefan, und Viktor Voeth, Über die Oxydation aliphatischer Amine. (VIII. Mitteilung über Aminoxydation) . . . 265

Auwers, K. v., W. Buschmann und R. Heidenreich, Über Tetrahydro-indazole 277

Klemenc, Alfons, Notiz zur Arbeit „Das kinetische Verhalten der Mischungen isomerer Nitrophenole bei der Reduktion mit Zinnchlorür“ 321

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v., W. Buschmann und R. Heidenreich 277.
Buschmann, W. siehe Auwers.
Forth, H. siehe Lindemann.
Gérard, L. siehe Meerwein.
Goldschmidt, St. und V. Voeth 265.
Heidenreich, R. siehe Auwers.
Hess, K., W. Weltzien und E. Messmer 1.
Klemenc, A. 321.
Lindemann, H. und H. Forth 219.
Meerwein, H. und L. Gérard 174.
Meerwein, H. und F. Montfort 207.
Meerwein, H. und R. Wortmann 190.
Messmer, E. siehe Hess.
Montfort, F. siehe Meerwein.
Voeth, V. siehe Goldschmidt.
Weltzien, W. siehe Hess.
Wortmann, R. siehe Meerwein.
Zetzsche, F. 233.
Zincke, Th. 145.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

435. Band.

153614
540.5
Ann 72

Über Cellulose (VIII. Mitteilung)[1]);

von *Kurt Hess, Wilhelm Weltzien* und *Ernst Messmer.*

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

V.435-6

(Eingelaufen am 2. August 1923.)

(Hierzu 4 Tafeln.)

Einleitung.

Es ist der gesicherte Besitz der Cellulosechemie, daß die Cellulose aus einer Hexose aufgebaut ist, die die sterische Anordnung einer Glucose besitzt. Im Mittelpunkt der Erörterung steht die Frage nach dem Bindungsprinzip des Zuckers und eng damit verknüpft die nach der Zahl der Zuckergruppen, die in strukturchemischem Sinne zum Cellulosemolekül vereinigt sind.

Tollens[2]) und Vignon[3]) hatten vor langer Zeit die Vorstellung entwickelt, daß die Vereinigung der Glucose zu Cellulose in Form eines Anhydrides nach einem Polymerisationsprinzip[4]) erfolge, dem man unter Voranstellung des

[1]) Frühere Mitteilungen: I. Hess u. Wittelsbach, Z. El. Ch. 26, 232 (1920). II. Hess, Helv. chimica acta III, 866 (1920). III. Hess u. Messmer, B. 54, 834 (1921). IV. Hess, Wittelsbach u. Messmer, (Z. Ang. 34, 449 (1921). V. Hess, B. 54, 2807 (1921). VI. Hess u. Wittelsbach, B. 54, 3232 (1921). VII. Hess u. Messmer, B. 55, 2432 (1922); 56, 587 (1923).

[2]) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, E. Trewendt-Breslau, Bd. II, S. 252 (1895); vgl. auch 3. Auflage 1914, S. 561.

[3]) Vignon, Bl. [3] 21, 599 (1899). Vgl. u. a. auch die hier entsprechende Vorstellung von Hibbert, J. ind. and engin. chem. 13, 334 1921); Cellulosechemie 2, 89 (1921).

[4]) Über den Polymerisationsbegriff vgl. S. 103.

Digitized by Google

wesentlichen, den beiden Forschern gemeinsamen Grundgedankens folgenden Ausdruck geben kann:

$$C_6H_{10}O_5 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_x; \qquad \text{I.}$$

hierbei wurde für x eine große Zahl angenommen.

Später hat sich Green[1]) gegen die Annahme ausgesprochen, daß x eine große Zahl sein muß. Er erörtert die Möglichkeit, daß x die Größe 1 hat. Er formuliert die Cellulose als inneres Anhydrid der Glucose, dessen kolloidale Natur die typischen Eigenschaften der Cellulose erklären könnte.[2]) Auch Cross und Bevan[3]) glauben, daß die Cellulose kein polymeres Gebilde von Hexosegruppen ist. Sie sprechen sich — wenn auch in etwas anderer Form und nicht so klar wie Green — für ein zur Aggregation neigendes Ringgebilde der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ aus, wobei es hier grundsätzlich belanglos ist, daß strukturchemische Einzelheiten der Formulierung dieses Ringgebildes falsch sind.

Aber die Greensche Ansicht und auch der Grundgedanke von Cross und Bevan haben zunächst keine ernstliche Beachtung gefunden. Man hielt allgemein den Aufbau durch Polymerisation für wahrscheinlicher.

---

[1]) Green, Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie 3, 97, 309 (1904). C. 1904 I, 1069, II, 980; vgl. auch Cross u. Bevan, a. a. O. 3, 197, 442 (1904); Z. Ang. 17, 1121 (1904); Green u. Perkin, Soc. 89, 811 (1906); vgl. besonders S. 813, letzter Absatz; C. 1906 II, 321. Die Greensche Auffassung wird vielfach unrichtig wiedergegeben. Vgl. z. B. K. Fromherz, H. 50, 232 (1906); E. Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie 2. Aufl. (1923) S. 188; Pringsheim, Polysaccharide 2. Aufl. (1923) S. 221, 222. Green erörtert wohl auch die Möglichkeit eines polymeren Glucoseanhydrides, er gibt aber der Auffassung eines assoziierten Glucoseanhydrides den Vorzug. Auch die Tollenssche Auffassung wird mitunter falsch wiedergegeben. Tollens denkt sich seine sogenannte Kettenformel an den Enden geschlossen, so daß das Molekül $(C_6H_{10}O_5)_x$ und nicht $(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O$ zustande kommt.

[2]) Vgl. hierzu die beachtenswerten Ausführungen von H. Schwarz, Kolloid-Ztschr. 12, 39 (1913); vgl. Langmuir, Am. 38, 2, 221 (1916); vgl. auch die das Wesentliche hervorkehrenden Berichte von G. I. Esselen, Chem. and metall. Engin. 23, 861 (1920); Journ. ind. and Engin. chem. 15, 306 (1923).

[3]) Cross u. Bevan, Cellulose, Longmans u. Co., London 1918. S. 31, 251. Researches II, S. 1, 7; B. 42, 2198 (1909).

Digitized by Google

In der Folgezeit ist von verschiedenen Seiten[1]) darauf hingewiesen worden, daß das Polymerisationsprinzip nicht eindeutig ist, daß aus analytischen Gründen auch die Vereinigung der Glucosemoleküle nach der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O$ in Frage kommen kann.

Es ist zunächst eine wichtige Frage geblieben, ob dieses Prinzip, das man als Kondensationsprinzip bezeichnen kann, das Polymerisationsprinzip oder die Vorstellung im Sinne Greens für den Aufbau der Cellulose das Richtige trifft.

Das Polymerisationsprinzip konnte erwarten lassen, daß die Cellulose depolymerisierbar ist. In der Tat haben bekanntlich Pictet und Sarasin[2]) gezeigt, daß durch trockene Destillation der Cellulose im Vakuum in beachtenswerter Ausbeute eine Anhydroglucose, das Tanretsche Lävoglucosan gebildet wird. Allein die Anschauung, daß das Lävoglucosan der Cellulose zugrunde liegen muß, hat sich nicht gehalten. Andere Polysaccharide, Glucoside, ja selbst Glucose verwandeln sich unter gleichen Bedingungen ebenfalls in Lävoglucosan.[3]) Wie besonders der Bildung von Lävoglucosan aus Glucose und Glucosiden[4]) zu entnehmen ist, braucht dem Aufbau der Cellulose auf Grund der Lävoglucosanbildung Polymerisation nicht zugrunde zu liegen.

---

[1]) Franchimont, R. 2, 244 (1883). Kiliani, Ch. Z. **32**, 366 (1908). Schwalbe, Chemie der Cellulose 1910, S. 354. Ost, A. **398**, 323 (1913). Hess u. Wittelsbach, Z. El. Ch. **26**, 238 (1920).

[2]) Helv. chim. acta I, 87 (1918). Die geäußerte Vermutung [Hess u. Wittelsbach, Z. El. Ch. **26**, 234 (1920)], daß die Bildung des Lävoglucosans aus Cellulose sekundären Umwandlungen der Cellulose zugrunde liegen kann, ist neuestens entgegen dem Widerspruch von Pictet u. Reilly [Helv. chim. acta **4**, 616 (1921); vgl. dazu Hess, Wittelsbach u. Messmer, Z. Ang. **34**, 449 (1921)] noch wahrscheinlicher geworden, denn Irvine u. Oldham [Soc. **120**, 1744 (1921)] finden, daß Trimethylglucose aus Lävoglucosan und solche aus Cellulose nicht identisch sind. Einen zwingenden Schluß kann man indessen auf Grund der vorliegenden Versuche noch nicht ziehen, da noch nicht bewiesen ist, daß bei der Methylierung der Cellulose zur Trimethylcellulose Umlagerungen ausgeschlossen sind. Vgl. unsere Erfahrungen S. 80.

[3]) Karrer, Helv. chim. acta III, 258 (1920). Vgl. auch Pictets Vortrag Soc. chim. de France 21, V. 1920. Bl. 27, 641ff. (1920).

[4]) Pictet u. Goudet, Helv. chim. acta II, 698 (1919).

Digitized by Google

Während hier eine Lösung der Frage, ob Kondensation oder Polymerisation nicht gegeben werden konnte, ist von ganz anderer Seite eine ernstliche Begründung zugunsten des Grundgedankens von Tollens-Vignon oder der Vorstellung Greens angebahnt worden. Die Diskussion des Röntgendiagrammes der Cellulose durch M. Polanyi[1]) hat es außerordentlich wahrscheinlich gemacht, daß die im Diagramm zutage tretenden Symmetrieverhältnisse auf eine Ordnung von Anteilen $C_6H_{10}O_5$ zurückgeführt werden muß. Hiernach würde ein Kondensationsprinzip für die Cellulose als unwahrscheinlich ausscheiden.

Das aufgestellte Polymerisationsprinzip I ist von Vieweg[2]) dahin modifiziert worden, daß nicht eine Anhydroglucose $C_6H_{10}O_5$, sondern eine Anhydrobiose $C_{12}H_{20}O_{10}$ in noch unbekannter Weise das Cellulosemolekül aufbauen soll:

$$C_{12}H_{20}O_{10} \rightarrow (C_{12}H_{20}O_{10})_y \qquad \text{II.}$$

Vieweg sieht eine Begründung seiner Auffassung in der bekannten Bildung von Cellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$ aus Cellulose, sowie der Zusammensetzung der Alkalicellulose[3]), die unter gewissen Bedingungen auf die Gruppe $C_{12}H_{20}O_{10}$ 1 Atom Natrium enthält. Während Vieweg zum Ausdruck bringt, daß y-Gruppen $C_{12}H_{20}O_{10}$ „zu der Polyose Cellulose zusammengeschlossen" sind, formuliert in neuester Zeit P. Karrer[4]) — gestützt auf Umbildungen beim bakteriellen Stärkeabbau — die Vorstellung schärfer und glaubt, daß die Gruppe $C_{12}H_{20}O_{10}$ Cellobioseanhydrid ist, das *mit Hilfe von Nebenvalenzen*[5]) zum Cellulosemolekül zu-

[1]) Naturwissenschaften **9**, 288 (1921).

[2]) Vieweg, B. **40**, 3882 (1907); vgl. auch J. M. Eder, B. **13**, 176 (1880), der auf Grund seiner Untersuchungen über die Nitrierung eine Verdoppelung der Formel $C_6H_{10}O_5$ vorschlägt und für die Formulierung $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Cellulose eintritt.

[3]) Gladstone, Soc. **5**, 17 (1862); Literaturzusammenstellung bei Schwalbe, „Die Chemie der Cellulose" S. 42ff.

[4]) Cellulosechemie **2**, 127 (1921).

[5]) Über die Vorstellung der Wirkungsweise der Nebenvalenzen gehen die Ansichten nach zwei Seiten auseinander. Während Hess, und vielleicht ohne wesentliche Unterschiede hiervon auch Karrer annimmt, daß der Zusammenschluß des „Grundmoleküles" [Elementarkörper, Strukturmolekel, Z. El. Ch. **26**, 246 (1920) Textilberichte **3**, 7. Spalte (1921); über den Begriff „Strukturmolekel" vgl. S. 104] zur unlöslichen Cellulose (also mit anderen Worten die Unlöslichkeit der Cellulose) eine sich ohne weiteres

Digitized by Google

sammentreten soll.[1]) Für den Faktor *y* nimmt Karrer die Größe 2 an[2]), während er ihn in einer neueren Arbeit[3]), in der er für das Cellobioseanhydrid eine genaue Konstitution aufstellt, wieder unsicher läßt; er sagt: „bestimmt wissen wir, daß er nicht groß ist". Die Cellobioseanhydridgruppe nennt Karrer „Cellosan". Hess und Wittelsbach[4]) hatten ebenfalls auf die Möglichkeit des Zusammenschlusses eines Grundmoleküles zur Cellulose durch Nebenvalenz vorher schon hingewiesen, wobei indessen für das Grundmolekül, das hier als „Celluxose" bezeichnet wurde, eine Pentaglucosidyl-glucose angenommen worden ist. Diese mußte jedoch aufgegeben werden[5]), nachdem für Substanzen, die noch in einem unverkennbaren Zusammenhang mit Cellulose standen, Molekulargewichte gefunden worden waren, die weit unterhalb einer solchen Glucosidyl-glucose lagen. Die Größe der gefundenen Molekulargewichte sprach vielmehr durchaus für ein Bioseanhydrid, so daß hierdurch dem Karrerschen Grundgedanken

---

ergebende Folgeerscheinung der Strukturmolekel ist, glaubt Pringsheim, gestützt auf seine Befunde beim enzymatischen Stärkeabbau, daß hierfür noch ein besonderer Chemismus notwendig ist. Auf den Widerstreit der Ansichten hier einzugehen, erübrigt sich, da ausschlaggebende experimentelle Begründungen bisher fehlten. Es muß aber hervorgehoben werden, daß die erstere Auffassung sich grundsätzlich mit der von Green geäußerten deckt.

[1]) Im übrigen scheint es schwierig, den Darlegungen Karrers eine scharfe Vorstellung über das Cellulosemolekül zu entnehmen. Aus seinen Ausführungen in Cellulosechemie 2, 127/128 (1921) gewinnt man den Eindruck, daß Karrer sich den Zusammenhalt in der polymeren Molekel $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ durch andere als „Krystallvalenzen", also durch eine Art Strukturvalenzen vorstellt, denn er sagt: „die meisten Reagenzien werden die Krystallvalenzen *und* die im polymeren Molekül wirkenden ‚Valenzkräfte' gleichzeitig angreifen", vgl. auch Helv. chim. acta IV, 814 (1921). An anderer Stelle formuliert demgegenüber Karrer die Cellulose als $C_{12}H_{20}O_{10}$, so gelegentlich der Wiedergabe des Celluloseacetates [B. 55, 2857 (1922)] und des Cellulosepalmitates [Helv. chim. acta V, 857, 862 (1922)], so daß Cellulose danach als Bioseanhydrid aufgefaßt erscheint. Dann aber ist nicht die von Karrer für das Bioseanhydrid eingeführte besondere Bezeichnung „Cellosan" verständlich: denn ist die Cellulose ein Bioseanhydrid, so braucht man dafür keinen neuen Namen einzuführen. Vgl. auch Anm. 2, Seite 116.

[2]) Cellulosechemie 2, 127 (1921). [3]) Helv. chim. acta V, 196 (1922).

[4]) Hess u. Wittelsbach, Z. El. Ch. 26, S. 245 (1920); vgl. auch Hess, Z. Ang. 34, 49 (1921); Hess, Wittelsbach, Messmer, Z. Ang. 34, 441 (1921).

[5]) Textilberichte 3, 8. Spalte (1922).

Digitized by Google

der Cellobioseanhydridnatur der Cellulose eine experimentelle Stütze erwachsen schien.[1]) Auch Pringsheim[2]) schließt sich der Karrerschen Auffassung einer Bioseanhydridnatur der Cellulose an. Schließlich weist M. Polanyi[3]) auf Grund seiner Messungen darauf hin, daß zwei oder vier Gruppen $C_6H_{10}O_5$ in der Cellulose strukturchemisch zusammengeschlossen sein können.

Auf Grund der ausschließlichen Bildung von 2,3,6-Trimethylglykose aus einer praktisch vollständig methylierten Cellulose folgert Irvine[4]), daß die Cellulose ein Polymerisationsprodukt von unbekanntem Grade eines aus 3 Glykosegruppen aufgebauten Ringgebildes ist: $(C_6H_{10}O_5)_3$, für das auch dieser Forscher eine Konstitutionsformel aufstellt.

Indessen kann man noch nicht behaupten, daß die hier erörterten verschiedenen Ansichten über den Aufbau der Cellulose bisher die Möglichkeit einer überzeugenden Bevorzugung einer einzigen gegeben hätten.

Für die Entscheidung des Widerstreites der verschiedenen Ansichten über die Cellulose glauben wir auf Grund folgender Untersuchungen einen Beitrag liefern zu können.[5])

A. Untersuchung von Cellulose-Kupferamminlösungen.
B. Die Acetylierung der Cellulose.
C. Die Methylierung der Cellulose.
D. Die Spaltung der Acetylcellulose mit Bromwasserstoffsäure.

Wir bringen in der angegebenen Reihenfolge zunächst diese Untersuchungen und anschließend im Zusammenhang ihre Folgerungen.

---

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 118.

[2]) Pringsheim, Cellulosechemie 2, 60 (1920).

[3]) M. Polanyi, a. a. O.; vgl. auch R. O. Herzog u. Jancke, Z. Ang. 34, 385 (1921).

[4]) Irvine u. Hirst, Soc. 123, 518 (1923).

[5]) Über die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeiten wurde am 3. I. 1923 im Vortragssaal der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.-Leverkusen, sowie am 5. III. 1923 im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, berichtet.

Digitized by Google

A. E. Messmer: Über Cellulose-Kupferamminlösungen.

In kurzen vorläufigen Mitteilungen[1]) haben wir nachweisen können, daß die Auflösung von Cellulose in Schweizer-Lösung durch die Bildung von Kupfer-Cellulosekomplexen erfolgt, in denen das Kupfer sowohl als spezifischer Bestandteil eines optisch stark aktiven Komplexanions als auch in Form von Amminkationen vorliegt. Auf dieser Grundlage hatten wir einen Weg angedeutet, der einen tieferen Einblick in die Reaktionsverhältnisse zwischen Cellulose und Kupfer auf Grund des Massenwirkungsgesetzes versprach.

Die *Voraussetzungen* für eine derartige Auswertung sind folgende:

1. Die Cellulose unterliegt in der Schweizer-Lösung keiner hydrolytischen Spaltung.

2. Die Drehwerte der untersuchten Schweizer-Lösungen entsprechen im wesentlichen einem einzigen hochdrehenden Cellulose-Kupferkomplex.

3. Dieser Komplex steht im Gleichgewicht mit optisch sehr schwach aktiver, lediglich durch Basenwirkung gelöster Cellulose.

4. Das reagierende Kupfer wird ausschließlich für die hochdrehende Komplexverbindung verbraucht.

5. Das Kupfer ist in den untersuchten Lösungen molekular gelöst.

ad 1. Die rasch erfolgende Auflösung der Cellulose bei Berührung mit Kupferamminhydroxydlösung und die sofortige Einstellung des für jede Konzentration charakteristischen Drehwertes deutet an, daß hydrolytische Wirkung während der Lösung nicht in Frage kommt. Die bekannten Hydrolysen in der Klasse der Kohlenhydrate, wie z. B. die Inversion des Rohrzuckers, die Spaltung von Glucosiden, die Hydrolyse von

[1]) Hess u. Messmer, B. 54, 834 (1921); 55, 2432 (1922); 56, 587 (1923). Auf einem prinzipiell anderen Wege ist W. Traube zu einer ähnlichen Auffassung wie wir gelangt, B. 54, 3220 (1921); 55, 1899 (1922); 56, 268, 1655 (1923). Traube folgert hierbei von gewissen Glycerinkupferverbindungen für die Cellulose-Kupferlösungen. Wir halten dafür, daß dieser Folgerung ohne eingehende Untersuchung der Celluloselösungen selbst, eine überzeugende Berechtigung schwerlich zukommen dürfte. Es erübrigt sich, auf die wiederholten Ausführungen von Traube in seiner letzten Mitteilung einzugehen. Unsere frühere Darlegung bleibt durchaus begründet.

Digitized by Google

Cellulose mit konz. Salzsäure, zeigen, daß diese Reaktionen typische Zeitreaktionen sind, sie könnten den bei Auflösen von Cellulose in Kupferamminhydroxyd sich sofort einstellenden stationären Gleichgewichtszustand nicht erklären. Wir können mit großer Wahrscheinlichkeit strukturchemische Veränderungen

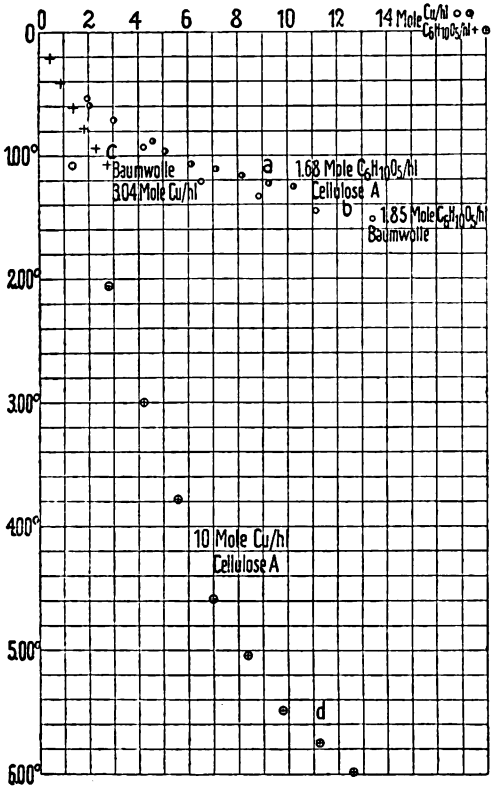


Fig. 1.
Drehwerte von Baumwollcellulose und Cellulose A in Kupferamminlösung.

wie Aufspaltung von O-Brücken bei diesem Lösungsvorgang ausschließen. In der Tat geht auch aus der nachfolgenden Beweisführung hervor, daß aus Cellulosekupferlösung Cellulose in chemisch unverändertem Zustand wieder abgeschieden werden kann (vgl. S. 110).

ad 2. Die Untersuchung über den Einfluß der Kupferkonzentration auf den Drehwert von Cellulose-Kupferammin-

Digitized by Google

lösungen ist z. B. durch die Fig. 3 wiedergegeben. Es fällt der stetige Verlauf der Drehwertskurven auf. Es fehlen Wendepunkte, Minima und Maxima. Wenn auch hierdurch noch nicht die Möglichkeit verschiedener Cellulose-Kupfer-Komplexverbindungen mit verschiedenem Drehwert ausgeschlossen ist, so entfällt diese Möglichkeit aber durch unsere Beobachtung, daß für verschiedene Konzentrationen die Drehwertskurven denselben Verlauf nehmen (vgl. S. 15). Es ist außerordentlich unwahrscheinlich, daß die Bildung verschiedener Cellulose-Kupferkomplexe für die verschiedenen Konzentrationen gleichmäßig erfolgt. Eine weitere Stütze für die Existenz nur einer einzigen Cellulose-Kupfer-Komplexverbindung ist schließlich die Beobachtung eines scharf ausgebildeten Maximums der Drehwertsbeeinflussung für das Äquivalenzverhältnis

$$\frac{1 \text{ Mol Cu}}{1 \text{ } C_6H_{10}O_5}$$

bei fortschreitender Variation von Kupfer und Cellulose im entgegengesetzten Sinn (Vgl. Fig. 4, S. 11). Die Steigerung des Drehwertes mit zunehmendem Kupfergehalt entspricht also mit großer Wahrscheinlichkeit der Konzentrationserhöhung einer *einzigen hochdrehenden Cellulose-Kupferverbindung.*

ad 3. Die Messungsreihe 1 auf S. 28 des Versuchsteiles, die durch die Kurve *b* auf S. 8 wiedergegeben ist, zeigt folgendes Ergebnis: wenn durch Steigerung des Kupfergehaltes von etwa 2 auf 13,4 Mole der Drehwert der Lösung auf etwa das Dreifache steigt, so ist zu folgern, daß bei Gegenwart von 2 Molen Kupfer für die 1,85 Mole Cellulose enthaltende Lösung wenigstens $^2/_3$ der Cellulose noch nicht zu hochdrehender Cellulose-Kupfer-Komplexverbindung umgesetzt ist. Die Ursache hierfür liegt nun *nicht* daran, daß die Kupferkonzentration dem Äquivalenzverhältnis Kupfer : Cellulose noch nicht entspricht. Dies geht aus der Messungsreihe 2 hervor auf S. 28 des Versuchsteiles, die durch Kurve *c* auf S. 8 wiedergegeben ist: in dieser Reihe, in der 3,04 Mole Kupfer konstant sind, steigen die Drehwerte fast *geradlinig* mit einem von 0,467—2,80 Mole steigenden Baumwollgehalt; es ist hier daher Kupfer sicher über das Äquivalenzverhältnis hinaus vorhanden. Mithin muß auch in der ganzen Messungsreihe 1 Kupfer im Überschuß vorhanden sein:

Digitized by Google

Messungsreihe 2: bei 3,04 Mol Kupfer und 0,467—2,80 Mol $C_6H_{10}O_5$ ist Kupfer im Überschuß.

„ 1: bei 2 Mol Kupfer (mindestens) und 1,85 Mol $C_6H_{10}O_5$ ist dann Kupfer ebenfalls im Überschuß.

Die bei Vermehrung des Kupfers in Messungsreihe 1 (z. B. Kurve *b*, Fig. 1, S. 8) beobachtete Drehwertssteigerung ist also nur durch die Lage eines Reaktionsgleichgewichtes verursacht, des Gleichgewichtes, das zwischen komplexer Kupferverbindung einerseits

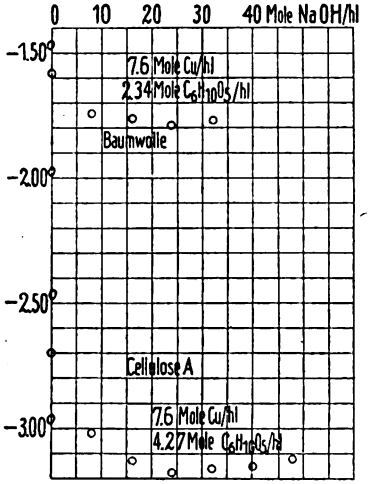


Fig. 2. Drehwerte von Baumwollcellulose und Cellulose A in Kupferamminlösung bei wechselndem Zusatz von Natronlauge.

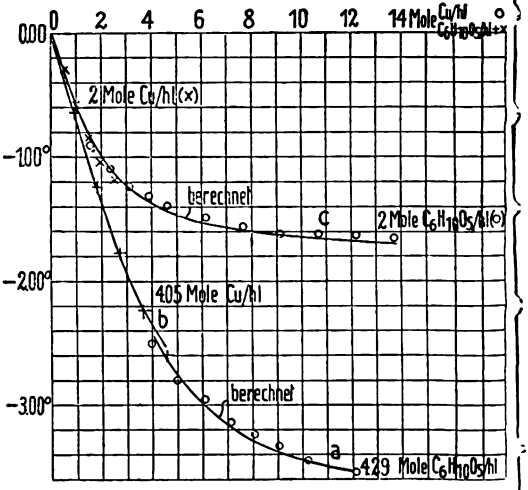


Fig. 3.
Drehwertskurven für Baumwollcellulose in Kupferamminlösung bei NaOH-Zusatz.

und der durch Basenwirkung in Lösung gehaltenen Cellulose andererseits besteht.[1])

ad 4. Besondere Versuche haben schon früher gezeigt, daß ein Natronlaugezusatz von etwa 25 Molen in 100 l Schweizer-Lösung genügte, um die Kationenbildung des Kupfers auszuschalten. Durch Überführungsversuche bei Gegenwart dieser Menge Alkali (es genügten auch schon geringere Mengen) waren

[1]) Selbstverständlich gilt diese Überlegung auch bei Gegenwart von Alkali (vgl. ad 4.)

Digitized by Google

keine Kupferkationen mehr nachzuweisen und von der gleichen Konzentration an bewirkte weiterer Natronlaugezusatz keine Drehwertssteigerung mehr. Die Kurven der Fig. 2 geben die Drehwertsbeeinflussung durch gesteigerte Zusätze von Alkali wieder.

Die Kurven der Fig. 3 stellen die Drehwertsbeeinflussung von Baumwollcellulose-Kupferlösungen bei überschüssigem Alkaligehalt dar; z. B. *a* die Kurve bei konstantem Cellulosegehalt (4,29 Mole $C_6H_{10}O_5$/hl), *b* bei konstantem Kupfergehalt (4,05 Mole Cu/hl).

ad 5. Eine analoge Untersuchung an der Monoacetonglucose, auf die wir weiter unten eingehen, hat ergeben, daß das Kupfer monomolekular in Lösung ist.

Die voranstehenden Voraussetzungen, die wir auf Grund der gegebenen Begründungen als erfüllt betrachten, finden in der allgemeinen Formel Ausdruck:

$$m\,Cu + n(C_6H_{10}O_5)_x \rightleftharpoons$$

Cellulose-Kupferkomplex.

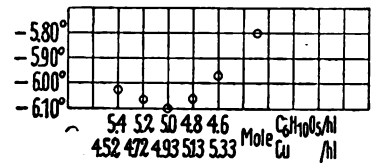


Fig. 4. Äquivalenzprobe für das Reaktionsverhältnis von Kupfer: Baumwollcellulose.

Eine wichtige Einschränkung dieser allgemeinen Formel ist noch durch die bereits erwähnte Äquivalenzprobe gegeben, nach der eine Veränderung von Kupfer und Cellulosekonzentration in entgegengesetztem Sinne ein Drehwertsmaximum bei dem Äquivalenzverhältnis von $1\,Cu : 1\,C_6H_{10}O_5$ zeigt (vgl. Fig. 4). *In den Schweizer-Lösungen von Cellulose ist also ein Kupferatom einem $C_6H_{10}O_5$-Rest äquivalent.* Hieraus folgt für die obige Formel $m = n\,x$.

Den folgenden Ableitungen seien zur leichteren Übersicht die Formulierungen der Reaktionen vorweggenommen.

1. Bei Abwesenheit von Alkali:

Ein Teil der gelösten Cellulose wird durch reine Alkaliwirkung des Kupferamminhydroxydes in Lösung gehalten:

$$\underset{\text{fest}}{(C_6H_{10}O_5)_x} + [Cu(NH_3)_4](OH)_2 \longrightarrow [C_6H_9O_5]_2[Cu(NH_3)_4] + 2H_2O^1.)$$

[1]) In der konz. Ammoniaklösung ist die Koordinationszahl des Kupfers wahrscheinlich 4, vgl. Bonsdorff, B. 36, 2324 (1903); Z. f. anorg. Ch. 41, 184 (1904). — A. Hantzsch u. Robertson, B. 41, 4323 (1908) und 42, 2133 (1909).

Digitized by Google

Für die Bildung des hochdrehenden Komplexes gilt folgender Umsetzungstypus:

I. $$[C_6H_9O_5]_2[Cu(NH_3)_4] + 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \rightleftharpoons [C_6H_7O_5Cu]_2[Cu(NH_3)_4] + 8NH_3 + 4H_2O.$$

2. Bei Gegenwart von Alkali:

Alkali übernimmt die Stelle des kationen Kupfers:

II. $$[C_6H_9O_5]Na + [Cu(NH_3)_4](OH)_2 \rightleftharpoons [C_6H_7O_5Cu]Na + 4NH_3 + 2H_2O.$$

Berücksichtigt man für I oder II die Dissoziation in Ionen, so ist zu formulieren:

$$[C_6H_9O_5]^- + [Cu(NH_3)_4]^{+\,+} + 2OH^- \rightleftharpoons [C_6H_7O_5Cu]^- + 4NH_3 + 2H_2O.$$

3. Bei Gegenwart von überschüssigem Alkali:

Es fällt, vielleicht infolge Zurückdrängung der Ionendissoziation, die von uns früher eingehend analytisch untersuchte Verbindung von Linkmeyer und Normann von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_{10}CuNa_2$ aus:

III. $$(C_6H_9O_5]Na + [C_6H_7O_5Cu]Na \longrightarrow \left[\begin{matrix}C_6H_9O_5\\C_6H_7O_5\end{matrix}Cu\right]Na_2\downarrow.$$

Da in Gleichung I die Lösungskonzentration der Kupferbase zwei Funktionen gerecht zu werden hat, von denen die eine im Drehwert nicht zum Ausdruck kommt, so ist für eine quantitative Auswertung nach dem Massenwirkungsgesetz aus den gegebenen Daten: Kupferkonzentration, Cellulosekonzentration und Drehwert kein eindeutiges Ergebnis zu erwarten.[1]) In Gegenwart von Alkali — Gleichung II — reagiert das gesamte Kupfer in *einer* Funktion, ausschließlich verantwortlich für den Drehwert der Lösung; es ist ein eindeutiges Ergebnis für die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu erwarten. In Gleichung II ist auf den Einfluß von Ammoniak und Wasser noch Rücksicht zu nehmen. Da Wasser als Lösungsmittel an und für sich, Ammoniak aber willkürlich stets im großen Überschuß zur Anwendung kam, darf der Einfluß dieser Komponenten bei den folgenden Auswertungen außer acht bleiben.

[1]) Über eine Berichtigung unseres in der vorläufigen Mitteilung Messmer u. Hess, B. 55, 2434 (1922) angegebenen Versuches, eine derartige Auswertung dennoch vorzunehmen, vgl. S. 29 Anm. 1; diese Berichtigung bleibt für die damals schon erhaltenen Folgerungen über die heteropolare Natur des Kupfers in den Cellulose-Kupferamminlösungen ohne Einfluß.

Digitized by Google

Für die Darstellung der Massenbeziehung kehren wir zu dem oben angegebenen Schema zurück:

$$m\,\mathrm{Cu} + n\,(\mathrm{C_6H_{10}O_5})_x = \text{Cellulose-Kupferkomplex.}$$

Da uns die Anfangskonzentrationen des Kupfers und der Cellulose gegeben sind, und da bei dem verschwindenden Drehwert der kupferfreien Cellulose[1]) der beobachtete Drehwert der Lösungen der Gleichgewichtskonzentration der Cellulose-Kupferverbindung proportional ist[2]), so läßt sich die Auswertung nach dem Massenwirkungsgesetz folgendermaßen durchführen:

Für die Gleichgewichtskonzentration der Cellulose-Kupferverbindung gilt, wenn α den Drehwert bedeutet,

$$[\text{Kupferverbindung}] = \alpha \cdot k\ ,$$

wobei k die Bedeutung einer Drehwertskonstante hat. Für die Gleichgewichtskonzentrationen von gelöstem Kupfer und gelöster Cellulose ergeben sich für den Fall, daß 1 Atom Kupfer mit 1 Molekül Cellulose reagiert:

$$[\text{Kupfer}] = \frac{a}{v} - \alpha.k\,; \qquad [\text{Cellulose}] = \frac{b/x}{v} - \alpha \cdot k\ .$$

Hierbei bedeutet a die Gesamtzahl der Kupfermole, b die Gesamtzahl der $C_6H_{10}O_5$-Gruppen im Lösungsvolumen v und x die Anzahl der $C_6H_{10}O_5$-Gruppen im gelösten Cellulosemolekül. Für den allgemeinen Fall, daß m Moleküle Kupfer mit n Molekülen Cellulose reagieren, ergibt sich

$$[\text{Kupfer}] = \frac{a}{v} - m\,\alpha \cdot k\ ; \qquad [\text{Cellulose}] = \frac{b/x}{v} - n\,a \cdot k\ .$$

Für eine Reaktionskonstante K ist dann nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{\left(\frac{a}{v} - m\alpha.k\right)^m \cdot \left(\frac{b/x}{v} - n\alpha.k\right)^n}{\alpha\, k} = K\,.$$

In dieser Gleichung sind unbekannt n, k, K und x. Die Operationen mit dieser verhältnismäßig großen Zahl von Unbekannten wurde dadurch erleichtert, daß schon eine geringe Anzahl von Rechenproben zu eindeutigen und einfachen Zahlen für m, n und x führte. Hierdurch wurde die grundsätzlich wichtige Aussage über das in der Kupferlösung vorliegende Molekulargewicht der Cellulose, das durch x dargestellt ist, ermöglicht.

---

[1]) Der von uns ermittelte Eigendrehwert der in Alkali gelösten Cellulose wurde durch Korrektur berücksichtigt, vgl. Versuchsteil S. 32.

[2]) Daß hier der Drehwert tatsächlich der Konzentration folgt, somit also keine Anomalie von der üblichen Regel vorliegt, folgern wir aus der Gültigkeit der unten aufgefundenen Beziehung für verschiedene Konzentrationen, vgl. S. 15.

Digitized by Google

Unter Einsatz der in der folgenden Tabelle herangezogenen *Annahmen* für m, n und x, wobei wir für m und n zur Prüfung der mathematischen Empfindlichkeit des Ansatzes auch Werte heranzogen, die der nachgewiesenen Äquivalenz von 1 Cu : 1 $C_6H_{10}O_5$ nicht entsprechen, wurde durch Kombination von zwei weit auseinanderliegenden α-Werten der beobachteten Messungsreihen, z. B. Messungsreihe S. 32 k und K bestimmt und die gefundenen Konstanten an einem Zwischenwert geprüft. Rechnungsgang vgl. S. 34. Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe der Konstanten (k, K), des Drehwertes ($\alpha = -3{,}14^0$) und der Cellulosekonzentration (b) die Kupferkonzentration (a) in 100 l errechnet und mit der analytisch ermittelten verglichen.[1])

	Reaktionsverhältnisse n m $)_x$	$-k$	K	$a\,(-\alpha = 3{,}14)$
1.	1 Cu : 1 $(C_6H_{10}O_5)_1$	1,113	0,732	6,71 statt 7,12
2.	1 Cu : 1 $(C_6H_{10}O_5)_2$	0,5094	1,966	7,37
3.	2 Cu : 1 $(C_6H_{10}O_5)_2$	0,60085 (0,5992)	0,532 (0,507)	5,74 (5,70)[2])
4.	3 Cu : 1 $(C_6H_{10}O_5)_3$	0,40354	0,506	5,38
5.	2 Cu : 1 $(C_6H_{10}O_5)_3$	0,3945	2,08	6,15
6.	2 Cu : 1 $(C_6H_{10}O_5)_4$	0,2936	3,26	6,31
7.	3 Cu : 1 $(C_6H_{10}O_5)_4$	0,30185	2,67	5,57
8.	3 Cu : 2 $(C_6H_{10}O_5)_1$	keine Konstanten möglich		
9.	3 Cu : 2 $(C_6H_{10}O_5)_2$	0,2916	4,70	6,27
10.	3 Cu : 2 $(C_6H_{10}O_5)_3$	0,19105	9,25	6,51
11.	1 Cu : 2 $(C_6H_{10}O_5)_1$	0,3935	17,53	7,78
12.	2 Cu : 3 $(C_6H_{10}O_5)_1$	0,3253	49,3	7,28
13.	3 Cu : 4 $(C_6H_{10}O_5)_1$	0,25912	135,6	7,02

Der Vergleich der errechneten Gesamtkupferkonzentration a mit der beobachteten 7,12 Mole $Cu(OH)_2$ in 100 l zeigt bei Voraussetzung der *Äquivalenz* 1 Cu : 1 $C_6H_{10}O_5$, daß die Abweichungen mit steigendem angenommenem Molargewicht der Cellulose größer werden (Probe 1, 3 und 4). Die Äquivalenz von Kupfer : Cellulose muß 1 Cu : 1 $C_6H_{10}O_5$ entsprechen. Dies geht, abgesehen von der Celluloselöslichkeit (es kann etwa auf $^4/_5$ Mol Kupfer nur $^5/_5$ Mol

[1]) Man hätte naturgemäß ebenso den Drehwert α errechnen können, doch ist dieser Rechnungsgang umständlicher.

[2]) Die eingeklammerten Werte sind aus unkorrigierten Werten (vgl. S. 32) errechnet worden.

Digitized by Google

$C_6H_{10}O_5$ in Lösung gebracht werden), aus der Äquivalenzprobe (vgl. S. 11) hervor. Außerdem folgt dieses Äquivalenzverhältnis aus der Gestalt der den Messungsreihen S. 34 zugrunde liegenden Kurven in Fig. 3, S. 10; der Kurvenverlauf ist nämlich mit einer Äquivalenz von mehr als 7 bis 8 C-Atome auf 1 Cu nicht in Einklang zu bringen: so sind bei Annahme des einfachen Umsetzungsverhältnisses 1 Cu : 1 $(C_6H_{10}O_5)_2$ (Probe 2) z. B. keine reellen Werte für einen Drehwertsfaktor k zwischen irgend zwei Messungen dieser Reihe möglich. Die Rechenproben lassen eindeutig erkennen, daß selbst bei Annahme anderer Äquivalenzverhältnisse als dem oben nachgewiesenen (1 Cu : 1 $C_6H_{10}O_5$) die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung mit steigendem Molekulargewicht größer werden. (Rechenproben 2 und 5 bis 13). Es war also die beste Übereinstimmung von Rechnung und Messung bei **kleinem Molargewicht** der Cellulose zu suchen. Am besten schienen die Proben 12 und 13 zu stimmen, die Annahme dieser Verhältnisse paßte jedoch nicht in der Messungsreihe 2 (Versuchsteil S. 34 oben) bei konstantem Kupfergehalt (vgl. Kurve b S. 10); es hätten sich errechnet: anstatt Cellulosegehalt $b = 4{,}575$ Mole $C_6H_{10}O_5$ zwar 4,45 bzw. 4,46, aber anstatt $0{,}2\,b = 0{,}915$ $C_6H_{10}O_5$ Mole 1,56 bzw. 1,52 Mole.

Die Proben 1 und 2 konnten darauf hindeuten, daß eine passende Beziehung zwischen den beiden Annahmen 1 Cu : 1 $C_6H_{10}O_5$ und 1 Cu : 1 $C_{12}H_{20}O_{10}$ zu suchen ist. Eine derartige Beziehung könnte durch eine teilweise Assoziation von $C_6H_{10}O_5$ Molekeln verständlich werden. Da zu erwarten ist, daß eine Assoziation in konz. Lösungen stärker in Erscheinung treten würde, haben wir der Kurve a in Figur 3 entsprechend, Messungsreihen an Lösungen verschiedener Cellulosekonzentration vorgenommen. Es wurden Lösungen außer von 4 noch an 1, 2, 7 und 15 Mol $C_6H_{10}O_5$ pro hl bei wechselndem Kupfergehalt untersucht und gefunden, daß bei hoher Cellulosekonzentration (7 und 15 Mole $C_6H_{10}O_5$) die Annahme 1 Cu : 1 $C_6H_{10}O_5$ *scharf* stimmt.

I. b = 1 $C_6H_{10}O_5$/hl:

	a = Mole Kupfer/hl	$-\alpha$	$k_{1.3}$	$K_{1.3}$	$-\alpha_{ber.}$ (aus IV)
1.	6,97	0,79°	−1,169	0,507	0,793°
			daraus		
2.	2,98	0,66	$a_{2\,ber.}$ =	2,48	0,658
3.	0,88	0,395			0,340

Digitized by Google

II. $b = 2\ C_6H_{10}O_5/hl$:

	a = Mole Kupfer/hl	$-\alpha$	$k_{1.3}$	$K_{1.3}$	
1.	13,75	1,67°	−1,144	0,591	1,690
			daraus		
2.	7,663	1,585	$a_{2\,ber.}$ =	7,31	1,587
3.	1,575	0,905			0,828

III. $b = 4\ C_6H_{10}O_5/hl$:

	a = Mole Kupfer/hl	$-\alpha$	$k_{1.3}$	$K_{1.3}$	
1.	11,58	3,23°	−1,152	0,604	3,270
			daraus		
2.	7,525	3,02	$a_{2\,ber.}$ =	7,41	3,018
3.	3,47	2,18			2,118

IV. $b = 7\ C_6H_{10}O_5/hl$:

	a = Mole Kupfer/hl	$-\alpha$	$k_{1.3}$	$K_{1.3}$
1.	15,92	5,81°	−1,110	0,830
			daraus	
2.	9,09	5,11	$a_{2ber.}$ =	9,105
3.	6,46	4,30		

V. $b = 15\ C_6H_{10}O_5/hl$:

	a = Mole Kupfer/hl	$-\alpha$	$k_{1.3}$	$K_{1.3}$
1.	27,54	13,00°	−1,097	0,701
			daraus	
2.	20,52	12,413	$a_{2\,ber.}$ =	20,36
3.	13,50	10,39		

Für die niedrigen Cellulosekonzentrationen (1 und 2 Mol $C_6H_{10}O_5/hl$, Beispiel I und II) fiel das Rechenergebnis ähnlich dem der oben erörterten Lösung mit 4 Mol $C_6H_{10}O_5$ aus, d. h. hier würde ebenfalls das Molargewicht zwischen $C_6H_{10}O_5$ und $C_{12}H_{20}O_{10}$ liegen. Indessen hat sich jetzt folgendes gezeigt: berechnet man die Drehwerte für die Cellulosekonzentration von 1 Mol und zwei 2 Mol (Messungsreihe I und II) unter Zugrundeliegen der Konstanten aus Messungsreihe IV oder V (bei hoher Cellulosekonzentration), so zeigt der Vergleich mit den beobachteten Drehwerten, daß nur bei der *geringsten* Kupferkonzentration (in den Beispielen unter 3.) wesentliche Abweichungen auftreten. Es scheint also die geringe Kupferkonzentration eine Anomalie zu bedingen, die *nicht* auf Assoziation zurückgeführt werden kann. Wir haben daher diese anomalen Drehwerte niedrigster Kupferkonzentration für die

Digitized by Google

Auswertung des Mittelwertes der Konstanten nunmehr fortgelassen und die quantitative Auswertung nur auf die übrigen Lösungen beschränkt. Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen Werten ist dann für alle Cellulose-

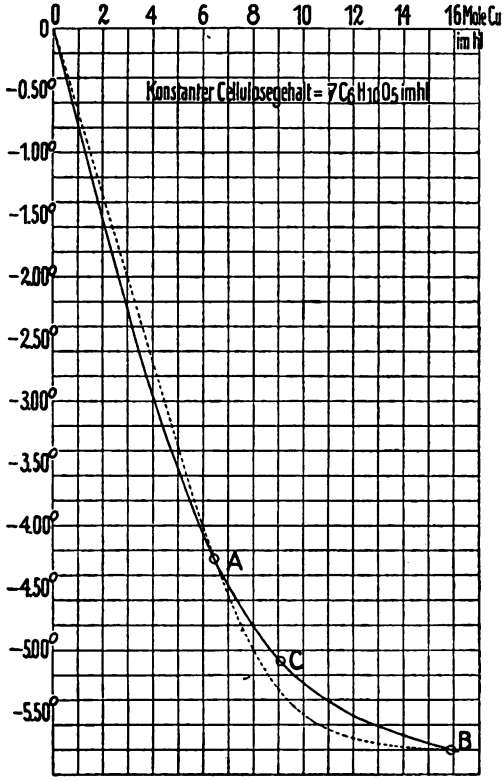


Fig. 5. Drehwertskurve von Baumwollcellulose in Kupferamminlösung bei Gegenwart von Alkali im Vergleich mit einer für das Verhältnis $\frac{2\,Cu}{C_{12}H_{20}O_{10}}$ berechneten Kurve.

konzentrationen I—V befriedigend (vgl. auch Kurven *a*, *b* und *c* der Fig. 3, S. 10).

Wegen der Bildung von Cellobiose aus Cellulose war es besonders erforderlich, auf die Möglichkeit einer Molargröße von $C_{12}H_{20}O_{10}$ zu achten. Auf Grund der nachgewiesenen Äquivalenz von $1\,Cu : 1\,C_6H_{10}O_5$ würde für diese Molargröße

Digitized by Google

das Reaktionsschema 1 $C_{12}H_{20}O_{10}$: 2 Cu in Frage kommen. Dieses ist bereits unter den oben angegebenen Möglichkeiten berücksichtigt worden und durch die Interpretation auf S. 15 ausgeschlossen worden. Bei der Wichtigkeit dieser Entscheidung haben wir diese Rechenprobe an einer weiteren Messung (Beispiel IV, Seite 16) wiederholt und graphisch dargestellt (vgl. Kurven der Figur 5). Die ausgezogene Kurve ist berechnet für die Reaktion:

$$1.\quad 1\,Cu + 1\,C_6H_{10}O_5 \rightleftharpoons 1\ \text{Verb.}$$

Die punktierte Kurve ist berechnet für die Reaktion:

$$2.\ 2\,Cu + 1\,C_{12}H_{20}O_{10} \rightleftharpoons 1\ \text{Verb.}$$

Für beide Berechnungen wurden die Messungspunkte A und B zugrunde gelegt. Wie die Kurven zeigen, liefert nur die Reaktion 1 Übereinstimmung mit dem beobachteten Zwischenwert C.

Schließlich wurde auch noch einmal an diesem Beispiel das Verhältnis 1 $C_{18}H_{30}O_{15}$: 3 Cu nachgeprüft; es ergab sich eine noch größere Abweichung: statt $a_2 = 9{,}09$ ergibt sich $a_{2\,ber.} = 7{,}94$ Molgew. Cu im hl.

Aus diesen Ausführungen ergibt sich zusammenfassend, daß in den Schweizer-Lösungen der Cellulose in einem Lösungsbereich von etwa 5—28 Molen Kupfer bei beliebiger Cellulosekonzentration bis zu 15 Molen in Gegenwart von 25 Molen Natriumhydroxyd die Cellulose so reagiert, als ob sie zu $C_6H_{10}O_5$ aufgelöst ist.

Prüfung der Methode.

1. Wie oben ausgeführt ist, fordert die Auswertung der Messungsreihen für m und n den Wert 1, d. h. es reagiert 1 Atom Kupfer mit 1 Molekül Cellulose. Ist dies der Fall, so mußte nach dem Massenwirkungsgesetz bei allen Messungen jeweils die Kupferkonzentration mit Cellulosekonzentration vertauscht denselben Drehwert der Lösung ergeben. Diese Forderung wird erfüllt, wie z. B. den Messungsreihen S. 137 zu entnehmen ist. Die nachfolgenden Kurvenpunkte der Kurve *b* der Fig. 14 sind Drehwerte von etwa reziproken Lösungskonzentrationen:

Digitized by Google

Mole $Cu(OH)_2$	Mole $C_6H_{10}O_5$	$\alpha_{beob.}$	$\alpha_{korr.}$
3,10	4,00	1,98	1,95
4,02	3,00	1,94	1,93
5,60	4,00	2,77	2,75
4,065	5,50	2,82	2,78

2. Die Stetigkeit und das Vorliegen einer scharfen Gesetzmäßigkeit beim Auflösen von Cellulose in Kupferamminlösung ohne irgendwelche unkontrollierbaren zufälligen Schwankungen, wie sie bei Peptisationsvorgängen kolloidchemischer Art üblich sind, geht ferner aus dem Ineinanderübergehen der Kurvenabschnitte hervor, die einerseits bei konstanter Cellulosekonzentration und veränderlichem Kupfergehalt, andererseits bei veränderlicher Cellulosekonzentration und konstantem Kupfergehalt erhalten worden sind (Kurve *a* und *b* der Figur 3, S. 10, sowie Kurve *c*, wo die konstante Kupfer- und Cellulosekonzentration [2 Mol] genau übereinstimmen). Es sei hier hervorgehoben, daß bei der Cellulose wegen ihrer beschränkten Löslichkeit in Kupferlösungen mit konstantem Kupfergehalt nur durch Kombination derartiger Messungsreihen ein genügend weitspannender Messungsbereich erhalten werden kann.

In diesem Zusammenhang mag auch auf die sehr scharfe Reproduzierbarkeit sämtlicher Messungen hingewiesen sein. Die Übereinstimmung wiederholter Messungen ist so genau, als sie die Polarisationsmethodik und die Analyse überhaupt nur zulassen. Wir verweisen hierauf, weil aus den Untersuchungen von Levallois[1]) Gegenteiliges gefolgert werden könnte. Levallois hat den Kupfergehalt seiner Lösungen zu wenig berücksichtigt.

3. Wird eine bestimmte Cellulose Kupferamminlösung mit Kupferhydroxyd gesättigt und aus der durch Analyse ermittelten Kupferkonzentration und den Konstanten der Ausgangslösung der Drehwert berechnet, so stimmt der berechnete Drehwert mit dem gefundenen überein. Vgl. im übrigen die Ausführungen S. 36.

4) Schließlich haben wir unsere Methode der quantitativen Auswertung an bekannten Kohlenhydraten geprüft.

[1]) C. r. 98, 732 (1884).

Digitized by Google

Früher[1]) wurde eine starke Drehwertsbeeinflussung für Rohrzucker und α-Methylglucosid durch Kupferamminhydroxyd bereits beschrieben. Neuerdings haben wir außerdem Cellobiose, β-Methylglucosid, vor allem aber Monoacetonglucose untersucht. Daß auch für diese bekannten Polyoxyverbindungen die Drehwertsbeeinflussung nicht auf eine reine Alkaliwirkung, sondern auf eine spezifische Kupferwirkung zurückgeführt werden muß, zeigt z. B. die folgende Zusammenstellung:

	$[\alpha]_{\lambda=435,8}$ in Wasser	$[\alpha]_{\lambda=435,8}$ in ammoniakalischer Natronlauge	$[\alpha]_{\lambda=435,8}$ in Kupferamminlösung bei Gegenwart von Natronlauge
Cellobiose	+ 50,6° 4,97 Mole in 100 l	+ 50,6° 20 Mole NaOH, 882 Mole NH_3 und 4,97 Mole Cellobiose in 100 l	+ 160,0° 20 Mole NaOH, 882 Mole NH_3, 9,24 Mole $Cu(OH)_2$ und 4,97 Mole Cellobiose in 100 l
α-Methylglucosid .	+ 324° 7,73 Mole in 100 l	+ 340° 25 Mole NaOH, 882 Mole NH_3 und 2,58 Mole Glucosid in 100 l	+ 460° 25 Mole NaOH, 882 Mole NH_3, 6,86 Mole $Cu(OH)_2$ und 2,58 Mole Glucosid in 100 l
β-Methylglucosid .	− 57,4° 5,03 Mole in 100 l	− 53,3° 25 Mole NaOH, 882 Mole NH_3 und 5,03 Mole Glucosid in 100 l	+ 38,1° 25 Mole NaOH, 882 Mole NH_3, 5,38 Mole $Cu(OH)_2$ und 5,4 Mole Glucosid in 100 l
Monoacetonglucose	− 24,8° 18,28 Mole in 100 l	− 31,6° 25 Mole NaOH, 882 Mole NH_3 und 9,36 Mole Acetonglucose in 100 l	− 212,5° 25 Mole NaOH, 882 Mole NH_3, 5 Mole $Cu(OH)_2$ und 5 Mole Acetonglucose in 100 l

[1]) Hess u. Messmer, B. 54, 838 (1921).

Digitized by Google

Es war zu erwarten, daß die Alkaliwirkung des Kupferamminhydroxyds bei Gegenwart von Natronlauge von dieser übernommen wird, so daß das in Lösung vorhandene Kupfer ausschließlich für die Komplexbildung zur Verfügung

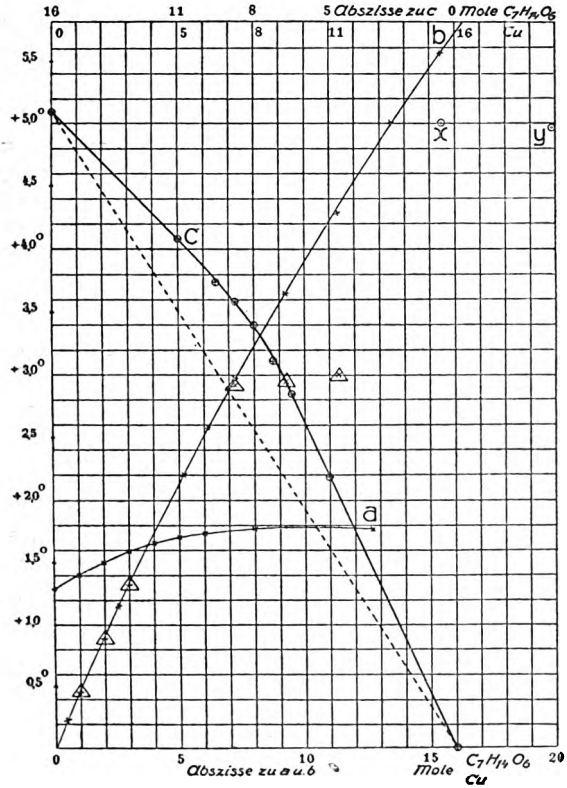


Fig. 6. Drehwertskurven von α-Methylglucosid in Kupferamminlösung bei Gegenwart von Alkali, a) bei konstantem Glucosidgehalt, b) bei konstantem Kupfergehalt, c) Äquivalenzprobe. (Weitere Erklärungen vgl. Versuchsteil S. 38.)

steht. Um diese Komplexbildung zu übersehen, haben wir daher auch hier für Cellobiose, α-Methylglucosid und Monoacetonglucose die Abhängigkeit des Drehwertes von der Kupferkonzentration bei Gegenwart von Alkali bei wechselndem Kupfergehalt und konstanter Kohlehydratkonzentration bzw. umgekehrt

Digitized by Google

bestimmt. Auch hier wurde der Ammoniakgehalt hoch gewählt. Vgl. die Kurvenbilder Fig. 6, 7 u. 8. Eine Rohrzuckerkurve, die bereits in B. 54, 838 (1921) wiedergegeben ist, verrät durch ein Maximum das Vorhandensein mehrerer Verbindungen von Rohrzucker mit Kupfer; α-Methylglucosid zeigt demgegenüber, daß nur eine Verbindung und zwar von 1 Mol Glucosid mit 1 Mol Kupfer in Frage kommt. Hierbei ist die Bildungstendenz der Komplexverbindung z. B. des α-Methylglucosides so stark, daß eine Gleichgewichtslage zwischen Glucosid bzw. seiner Natriumverbindung und dem Kupferkomplex kaum zu erkennen ist. Mit dem Verhältnis $\frac{\text{1 Mol Kupfer}}{\text{1 Mol Glucosid}}$ ist die maximale Drehwertsbeeinflussung erreicht, der Drehwert bleibt bei weiterer Kupferzunahme unverändert. Die Acetonglucose liefert demgegenüber stetig gekrümmte Kurven als Ausdruck einer ausgeprägten Gleichgewichtslage, was für die quantitative Auswertung wichtig ist.

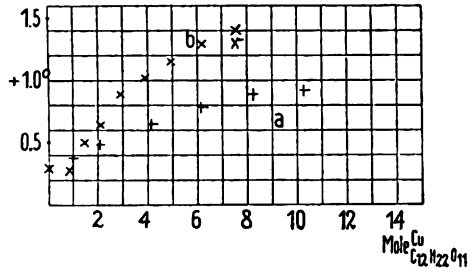


Fig. 7. Drehwertskurven von Cellobiose in Kupferamminlösung bei Gegenwart von Alkali, a) bei konstantem Cellulosegehalt, b) bei konstantem Kupfergehalt. (Nähere Einzelheiten vgl. Versuchsteil S. 40.)

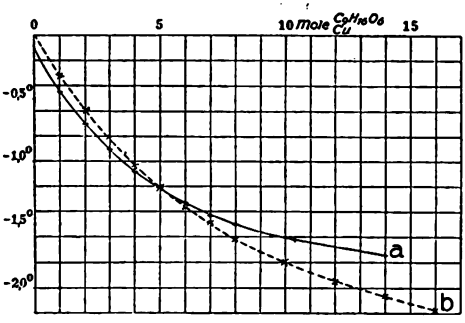


Fig. 8. Drehwertskurven von Monoacetonglucose in Kupferamminlösung bei Gegenwart von Alkali, a) bei konstantem Monoacetonglucosegehalt, b) bei konstantem Kupfergehalt.

Sonderbarerweise reagiert Lävoglucosan nicht merklich mit Kupferamminlösung. Sein Drehwert bleibt darin nahezu unverändert gegenüber dem in reinem Wasser.

Digitized by Google

Die quantitative Auswertung der fraglichen Kohlenhydrat-Kupferlösungen ist wegen des Eigendrehwertes der Kohlenhydratkomponente nicht so einfach wie bei der Cellulose, wo zwar auch in Alkali ein geringer Drehwert vorhanden ist, der sich aber durch eine Korrektur kompensieren läßt. Bei der Acetonglucose liegt zwar auch ein verhältnismäßig niedriger Eigendrehwert vor ($[\alpha]_{\lambda=435,8} = -24{,}8^0$) gegenüber den Drehwerten in Kupferamminlösung, z. B. $[\alpha]_{\lambda=435,8} = -212{,}5^0$. Der Eigendrehwert ist aber zu groß, als daß er durch Korrekturrechnung (vgl. S. 32) berücksichtigt werden dürfte. Wir haben daher einen Rechnungsgang unter Berücksichtigung des Eigendrehwerts der Zuckerkomponente benutzt.

Einwirkung von Kupferamminhydroxyd auf Monoacetonglucose.

Unter der Voraussetzung, daß nur ein Molekül $Cu(OH)_2$ mit nur einem Molekül Monoacetonglucose reagiert, würde, wie oben ausgeführt ist, das Massenwirkungsgesetz gelten:

$$\frac{(a - \gamma k)\,(b - \gamma k)}{\gamma k} = K,$$

wobei γ den Drehwert der Kupferkomplexverbindung bedeutet. Der abgelesene Drehwert α setzt sich zusammen aus dem Drehwert γ und dem Drehwert β der nicht komplex gebundenen Acetonglucose: $\alpha = \beta + \gamma$.

Der Drehwert β ist also der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration der kupferfreien Acetonglucose proportional: $\beta = R\,(b - \gamma\,.\,k)$.[1]) Die Drehwertskonstante R ist bekannt aus dem Drehwert der kupferfreien Lösung von Acetonglucose in ammoniakalischer Natronlauge: $\beta_0 = R.b$. Der Gesamtdrehwert der Kupferlösungen ist dann

$$\alpha = \beta + \gamma = R\,(b - \gamma\,k) + \gamma\,,$$

woraus sich ergibt

$$\gamma = \frac{\alpha - R\,b}{1 - R\,k}\,.$$

---

[1]) Diese Proportionalität gilt bei dem von uns gewählten Alkaligehalt (25 Mole NaOH im hl) nur bis zur Konzentration von etwa 10 Mole überschüssiger Acetonglucose. Darüber hinaus wird R mit steigendem Acetonglucosegehalt kleiner: eine kupferfreie Lösung, die in 100 l 15000 g Ammoniak und 25 Mole Natriumhydroxyd enthielt, zeigte folgende Drehwerte:

b =	5 Mole $C_9H_{16}O_6$	$-\alpha^{14,5}_{435,8}$ =	0,78 bis 0,80	$-k$ =	0,039 bis 0,040
	10		1,59		0,0398
	15		2,255		0,0376
	20		2,94		0,03675
	25		3,535		0,03535

vgl. Versuchsteil S. 43.

Digitized by Google

Wird dieser Ausdruck für γ in die obige Beziehung eingesetzt, so ergibt sich

$$\frac{\left(a - \frac{\alpha - Rb}{1 - Rk} k\right)\left(b - \frac{\alpha - Rb}{1 - Rk} k\right)}{\frac{\alpha - Rb}{1 - Rk}} = K.$$

Die Beeinflussung des Drehwertes der Monoacetonglucose wurde auch hier durch 2 Messungsreihen bestimmt (vgl. Versuchsteil S. 41, Kurven *a* und *b* der Fig. 8, S. 22).

Die Auswertung der Messungsreihen erfolgte in vollkommen analoger Weise, wie es oben für die Cellulose angegeben ist. Durch Kombination von 2 Messungen wurde K eliminiert und k berechnet. Auch für die Acetonglucose ergaben sich gut übereinstimmende Werte für k. Dann wurde, mit einem Mittelwert für k, K berechnet und mit k und K die Kupferkonzentration a bzw. der Drehwert α ermittelt. Wie aus den berechneten Werten der Messungsreihen (vgl. S. 41) aller durchgeführten Beispiele hervorgeht, ist die Übereinstimmung mit den auch hier immer zur Kontrolle analytisch ermittelten Kupferkonzentrationen bzw. mit den beobachteten Drehwerten befriedigend, so daß die obige Annahme des Reaktionsverhältnisses 1 Cu: 1 $C_9H_{16}O_6$ bewiesen ist.

Zur Kontrolle haben wir auch noch mit anderen Möglichkeiten gerechnet. Um vor allen Dingen das Molverhältnis des reagierenden Kupferamminhydroxydes zu prüfen, haben wir für die Messungsreihe 1 des ersten Beispieles die Reaktion 1 Cu_2 + 2 $C_9H_{16}O_6$ → 2 Verbindungen für die Auswertungen zugrunde gelegt. Hierbei zeigte sich, daß mit Hilfe dieses Verhältnisses in der Messungsreihe 1 überhaupt kein Wert für k zu bekommen ist. Ferner haben wir der Berechnung die Reaktion 1 Cu_2 + 2 $C_9H_{10}O_6$ ⇌ 1 Verbindung zugrunde gelegt und (wiederum für die Messungsreihe 1) für k und K Konstanten erhalten ($-k = 0{,}8400$; $K = 19{,}75$). Hiermit ergibt sich:

für $a_{beob.} = 3$	$a_{ber.} = 3{,}288$ (2,928)
5	5,426 (4,993)
6	6,676 (5,706)
7	7,928 (6,714),

während sich für das Reaktionsverhältnis $\frac{1\ Cu}{1\ C_9H_{10}O_6} = 1$ Verbindung für $a_{ber.}$ die eingeklammerten Werte ergeben.

Außerdem wurde bimolekulare Acetonglucose als Rechengrundlage angenommen, 2 Cu + 1$(C_9H_{10}O_6)_2$ ⇌ 1 Verbindung. Auch hier werden Konstanten erhalten; $-k = 1{,}432$, $K = 0{,}2650$; hiermit ergibt sich:

Digitized by Google

für $a_{beob.} = 3$	$a_{ber.} = 2{,}507\ (2{,}928)$
5	3,505 (4,993)
7	5,032 (6,714)
10,4	7,315 (9,797).

Die eingeklammerten Werte gelten wieder für das Verhältnis $\frac{1\ Cu}{1\ C_9H_{10}O_6}$.

Für die Monoacetonglucose haben wir eine Äquivalenzprobe analog wie für die Cellulose durchgeführt (vgl. Kurvenbild Fig. 9). Die Äquivalenz ist danach $\frac{1\ Cu}{1\ C_9H_{16}O_6}$.

Durch die vorangehenden Reihenproben ist einerseits die oben als Voraussetzung angenommene monomolekulare Form des reagierenden Kupferamminhydroxydes bewiesen. Die Untersuchung an der Acetonglucose hat andererseits eindeutig zu gunsten molekular reagierender Monoacetonglucose entschieden. Da durch die Synthese der Acetonglucose ihr Molekulargewicht nicht zweifelhaft sein kann, so bedeutet diese Entscheidung eine Prüfung unserer Kupferamminmethode, die uns wohl berechtigt, die Ergebnisse an Kohlenhydraten mit unbekanntem Molekulargewicht anzuerkennen.[1])

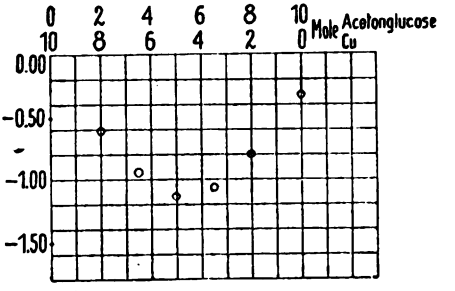


Fig. 9. Äquivalenzprobe für das Reaktionsverhältnis von Kupfer : Monoacetonglucose.

Das für die Cellulose gewonnene Ergebnis wird also für strukturchemische Fragen zu berücksichtigen sein.

Versuche

(teilweise mitbearbeitet von *Elly Jagla*).

a) Einwirkung von Kupferamminhydroxydlösungen auf Cellulose.

1. Bei Anwesenheit von Alkali.

Levallois hat schon versucht Zusammenhänge zwischen Drehwert und Lösungskonzentration der Komponenten der Schweizerschen Cellulose-

[1]) Die Heranziehung der vorliegenden Methode für verschiedene andere Fragen der Polysaccharidchemie behalten wir uns vor.

Digitized by Google

Kupferamminlösungen zu ermitteln. Aus den Drehwertsänderungen beim Verdünnen der Lösung mit Wasser oder Ammoniak wird von Levallois auf wenigstens vier Gleichgewichte geschlossen, von denen eines „der Lösung von Cellulose in normalem Schweizer Reagens, die drei andern der Gegenwart verschiedener Wassermengen" entsprechen sollen. Die Drehwertsabnahme beim Verdünnen der Lösung mit Schweizers Reagens ist nach den Angaben von Levallois etwas größer als das Verhältnis zur Cellulosekonzentration verlangt; sie ist etwas kleiner und an einer Stelle unstetig beim Verdünnen mit Wasser. Die Beziehungen des Drehwerts bei konstantem Cellulosegehalt zur Kupferkonzentration hat Levallois, wie er selbst sagt, nicht festlegen können. Es fehlen bei allen Angaben quantitative Aussagen über die Konzentration von Kupfer und Ammoniak.

Bei einer Nachprüfung der Ergebnisse von Levallois wurde zunächst die Größenordnung der von Levallois mitgeteilten Drehwerte für Cellulose-Kupferamminlösungen bestätigt. Eine genaue Prüfung auf eine mögliche Veränderung der Cellulose in solchen Lösungen, für die Drehwertsänderung zu erwarten ist, hat ergeben, daß bei gutem Abschluß gegen Luftsauerstoff der Drehwert von Cellulose-Kupferlösungen während langer Zeit nahezu konstant bleibt. Die Lösung wurde während der Beobachtungsdauer in einem gut schließenden Polarimeterrohre belassen.

Zur Messung sämtlicher in dieser Abhandlung bestimmter Drehwerte stand ein Lippich-Polarimeter mit Noniusablesung auf 0,01° und verstellbarem Halbschatten zur Verfügung. Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe. Durch spektroskopische Prüfung wurde gefunden, daß bei der Polarimetereinstellung nur die blaue Quecksilberlinie ($\lambda = 435{,}8\ \mu\mu$) wirksam ist.

Die untersuchte Lösung bestand aus 2,47 Molen $C_6H_{10}O_5$, 7,65 Molen $Cu(OH)_2$ und 882,3 Molen Ammoniak und war in eingeschmolzenen Gefäßen aufbewahrt.

am 1. Tag	nach 3 Tagen	nach 7 Tagen	nach 14 Tagen
$\alpha = -1{,}73^0$	$\alpha = -1{,}73^0$	$\alpha = -1{,}73^0$	$\alpha = -1{,}74^0$

Kam dagegen die Lösung mit Luft in Berührung, so nahm der Drehwert ab. So zeigten z. B. Lösungen, die in durch Schliffstöpsel verschlossenen Meßkolben aufgehoben waren, im Laufe der Zeit eine deutlich erkennbare Abnahme des Drehwertes.

Die untersuchte Lösung bestand aus 7,65 Molen $Cu(OH)_2$ und 882,3 Molen NH_3, dazu

	am 1. Tag	nach 7 Tagen
1,54 Mol $C_6H_{10}O_5$	$\alpha = -1{,}11^0$	$\alpha = -1{,}00^0$

Digitized by Google

1,24 Mol $C_6H_{10}O_5$	nach $2^1/_2$ Tagen $\alpha = -0{,}87^0$	nach 6 Tagen $\alpha = -0{,}83^0$
0,926 Mol $C_6H_{10}O_5$	am 1. Tag $\alpha = -0{,}67^0$	nach 6 Tagen $\alpha = -0{,}62^0$

Deutlicher noch wird der Einfluß nach 15-tägigem Stehen: die untersuchte Lösung bestand aus 10,05 Molen $Cu(OH)_2$, 882,3 Molen NH_3 und 1,92 Molen $C_6H_{10}O_5$: am 1. Tag $\alpha = 0{,}99^0$; nach 15-tägigem Stehen im Schliffstöpsel-Fläschchen $\alpha = 0{,}82^0$, während eine Probe möglichst luftdicht abgeschlossen zeigt: $\alpha = -0{,}98^0$.

Ferner zeigte sich, daß mit der Abnahme des Drehwertes ein Verlust an durch Säure abscheidbarer Cellulosemenge parallel geht, während bei völligem Abschluß von Luft die in Lösung gebrachten Cellulosemengen quantitativ wieder abgeschieden werden können.

Es wurden aus je 50 ccm einer drei Tage alten Lösung, die in 100 ccm 0,750 g Baumwolle enthielt, durch Essigsäure 0,3834 g, nach acht weiteren Tagen 0,3722 g und nach drei weiteren (im ganzen vierzehn) Tagen 0,3606 g Substanz (ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz[1]) getrocknet) abgeschieden. Diese Lösungen waren in Schliffstöpselflaschen zusammen mit einem größeren Luftvolum aufbewahrt worden. Wir vermuten, daß lediglich der Luftsauerstoff die Ursache für die Veränderung des Materiales ist.

Wie wenig die Alkaliwirkung des Reagenses auf die Cellulose von Einfluß ist, geht aus einem Versuch hervor, bei dem die Lösung unter Ausschluß von Luft im Bombenrohr acht Stunden auf 100° erhitzt wurde. Der Drehwert war praktisch derselbe, wie vor dem Erhitzen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Schweizer Lösung ist gering. Zwischen 16 und 21° konnte keine Drehwertsveränderung beobachtet werden. Wir überzeugten uns ferner, daß eine Änderung des Ammoniakgehaltes zwischen 150 und 200 g im Liter Lösung für den Drehwert ohne Belang ist.

Die untersuchte Lösung enthielt 1,85 Molen $C_6H_{10}O_5$ und 10,25 Molen $Cu(OH)_2$ in 100 Liter Lösung, dazu

Mole NH_3	α
587,5	$-1{,}44^0$
646,3	$-1{,}4?^0$
705,0	$-1{,}43^0$

[1]) Unter diesen Umständen bietet die Gewichtskonstanz keine Gewähr für absolute Trockenheit, reicht aber zum Vergleich wohl aus.

Digitized by Google

Wir haben bei allen untersuchten Lösungen einen Gehalt von 150 g Ammoniak im Liter benutzt.

Um etwa mit Helligkeitsdifferenzen verbundene Differenzen mit dem optischen Drehvermögen zu vermeiden, wurden bei wechselndem Kupfergehalt passende, die Farbtiefe ausgleichende Lösungen von kohlenhydratfreiem Schweizer-Reagens im Polarimeter vorgeschaltet. Für konzentriertere Lösungen ist dies indessen nicht mehr nötig, wie eine spektroskopische Untersuchung zu erkennen gegeben hat. Bei verdünnteren Lösungen haben wir uns auch so geholfen, daß wir in entsprechend längeren Polarimeterrohren gemessen haben.

Die Drehwertsbeeinflussung durch den Kupfergehalt der Lösungen ergibt sich aus den beiden folgenden Messungsreihen, wobei für die Messungsreihe 1) Cellulose konstant gehalten, Kupfer variiert wurde, für die Messungsreihe 2) umgekehrt Kupfer konstant blieb und die Cellulose variiert wurde.

Auf 100 Liter[1]) Lösung kamen 15000 g = 881 Mole NH_3 und

für Messungsreihe 1 300 g Baumwolle = 1,85 Mole $C_6H_{10}O_5$, dazu		für Messungsreihe 2 3,04 Mole $Cu(OH)_2$, dazu	
Mole $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{19}$	Mole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{22}$
13,42	1,52°	2,80	1,07°
11,13	1,45°	2,33	0,95°
8,84	1,33°	1,87	0,78°
6,55	1,21°	1,40	0,61°
4,26	0,93°	0,933	0,41°
1,97	0,54°	0,467	0,21°

(vgl. zugehörige Kurven *b* und *c*, S. 8).

Die Lösungen waren durch Abwägen von Baumwolle und Kupferhydroxyd im Meßkölbchen und nachfolgendem Auffüllen mit Ammoniak bereitet. Die Konzentrationen der Lösungen der zweiten Reihe wurden durch Verdünnen einer so bereiteten Baumwoll-Kupferlösung mit Schweizer-Lösung von gleichem Kupfer- und Ammoniakgehalt hergestellt. Die Rohrlänge war 0,5 dm, der Halbschatten 2°. Die Drehwerte waren Mittel aus je 3 Einzelmessungen mit dem hier durchschnittlichen Fehler ± 0,02°.

Erwähnt sei hier, daß beide Kurven ihren Ursprung praktisch im Nullpunkt haben; dies ist für Messungsreihe 1 nicht unwesentlich, da sich hieraus für den Kupfergehalt 0 ein verschwindender Drehwert ergibt (vgl. S. 139).

---

[1]) Die Konzentrationsangaben erfolgen in Molen/hl; dies gestattet eine bequeme Ausdrucksmöglichkeit für die Werte der Molarkonzentration, sowie der Konstanten.

Digitized by Google

2. Bei Gegenwart von Alkali.

Den obigen Ausführungen gemäß (vgl. S. 7) zeigen schon die voranstehenden Messungen[1]) (Messungsreihe 1 und 2, S. 28), daß trotz Überschuß von Kupfer ein erheblicher Bruchteil von gelöstem Kohlenhydrat nicht zu der hochdrehenden Verbindung umgesetzt ist. Da für das Lösen von Cellulose Ammoniak allein nicht ausreichen konnte, mußte Kupferamminhydroxyd als stärkere Base für den Lösungsvorgang in Anspruch genommen sein, bevor noch hochdrehende Kupferverbindung entstanden ist.

Dieser, die Auswertung störende Verbrauch von Kupferamminhydroxyd konnte durch Zugabe eines Überschusses einer stärkeren Base ausgeschaltet werden, die selbst keine Neigung zur Bildung hochdrehender Cellulosekomplexe zeigt, also z. B. Natronlauge.[2]) Wenn auf Grund unserer Messungen auf S. 28 die problematische hochdrehende Kupferverbindung im Gleichgewicht mit einer kupferärmeren, optisch weniger aktiven Verbindung steht, so muß Natronlauge die Dissoziation der kupferreicheren Verbindung zu kupferarmer Verbindung und Kupferamminhydroxyd verringern. Andererseits kann man erwarten, daß Gegenwart von Alkali einem störenden Einfluß wechselnder Ionendissoziationen entgegenwirkt[3]) und also auch in dieser Hinsicht nur günstig sein kann.

α) *Natronlaugekonzentration.* Für die Voruntersuchungen wurden Lösungen bereitet, in denen je 19 Volumenteile frischer Schweizer-Lösungen mit 2 n-Natronlauge und Wasser in wechselndem Verhältnis auf 25 Volumteile aufgefüllt wurden.

---

[1]) Die obigen Messungsreihen sind gegenüber den in B. 55, 2433 (1922) berichtigt und ergänzt. Entgegen unserer früheren Ausführung ist eine Auswertung dieser Messungen nach dem Massenwirkungsgesetz nicht möglich. Es hat sich nämlich ergeben, daß die damals wiedergegebenen Messungen einer größeren Zahl von möglichen Beziehungen entsprechen als dort angegeben ist.

[2]) Über eine Bestimmung des Stärkeverhältnisses von $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ zu NaOH sind Versuche beabsichtigt.

[3]) Herrn Prof. N. Bjerrum-Kopenhagen sind wir für eine Begutachtung bezgl. eines möglichen störenden Einflusses wechselnder OH-Ionen-Konzentration auf die Massenwirkungsbeziehung dankbar.

Digitized by Google

1. Die Lösungen enthielten in 100 Liter 11500 g = 675 Mole Ammoniak, 742 g = 7,6 Mole Kupferhydroxyd und 380 g Baumwolle = 2,34 Mole $C_6H_{10}O_5$,

dazu Mole NaOH	$-\alpha^{20}$
0	1,58°
8	1,74°
16	1,76°
24	1,79°
32	1,77°

(vgl. die zugehörige Kurve in Fig. 2 S. 10).

2. Die Lösungen enthielten im hl 15000 g NH_3, 16 Mole Cu und 10 Mole $C_6H_{10}O_5$; dazu Mole NaOH

	$-\alpha^{18}$
0	7,52°
5	7,74°
10	8,03°
15	8,10°
20	8,15°
25	8,11°
30	0,07°

Bei höherem Natronlaugengehalt tritt Fällung ein. Die Messungen waren Mittel aus 6 Ablesungen mit einem durchschnittlichen Fehler $\pm$ 0,03° bei einem Halbschatten von 3°. Die Versuchsreihe bestätigt, daß Natronlauge Kupfer zugunsten der hochdrehenden Verbindung frei macht. Ob das geringe Zurückgehen des Drehwertes bei höherem Natriumhydroxyd auf eine Verminderung der Ionendissoziation der stark aktiven Verbindung oder auf das beginnende Entstehen einer neuen Verbindung (Normann-Verbindung?) auf Kosten der höchstdrehenden zurückzuführen ist, ist von uns noch nicht entschieden worden.

β) Messungsreihen bei veränderlichem Kupfergehalt, sowie bei veränderlichem Cellulosegehalt. Für die nachfolgenden Messungsreihen löste sich die verwendete entfettete Baumwolle, wie bekannt[1]), nicht ganz klar in Schweizer-Reagens. Es wurde deswegen ein größeres Volumen Lösung mit möglichst viel Cellulose und möglichst wenig Kupferhydroxyd hergestellt und diese Lösung durch Zentrifugieren und Filtrieren durch Asbest unter geringem Überdruck geklärt. Von dieser Lösung wurde sofort zur Bestimmung des Cellulosegehaltes ein bestimmtes

[1]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, 3. Aufl. (1921), Bd. III, S. 117.

Digitized by Google

Volumen mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Die übrige Lösung wurde dazu benutzt, durch Zusatz abgewogener Mengen Kupferhydroxyd die für die einzelnen Messungen notwendigen Lösungen von gewünschtem Kupfergehalt zu bereiten. Die Lösungen wurden von geringen ungelösten Anteilen des Kupferhydroxydes klar zentrifugiert und dann sofort im Polarimeter gemessen, so daß nach 2 Tagen die Drehwerte, gerechnet vom Augenblick der Auflösung der Cellulose an, bestimmt waren. In sämtlichen Lösungen wurde der Kupfergehalt nachträglich elektrolytisch genau bestimmt. Die Reihenfolge der Messungen wurde so gewählt, daß zuerst die am weitesten auseinander liegenden Drehwerte und dann ein mittlerer bestimmt wurde. Dadurch erzielten wir eine möglichste Unabhängigkeit vom Zeiteinfluß der für unsere Auswertung wichtigsten Messungspunkte.

Messungsreihen bei konstantem Cellulosegehalt.

In einem 400 ccm-Meßkolben wurden 2,80 g Baumwolle und 1,60 g Kupferhydroxyd in möglichst wenig (etwa 40 ccm) 15-prozentigem Ammoniak zur Lösung gebracht und dann diese Lösung mit etwa 240 ccm Ammoniak verdünnt. Dazu wurden unter Umschütteln 80 ccm einer Lösung gegeben, die im Liter 11,25 Mole Natriumhydroxyd und 150 g Ammoniak enthielt. Schließlich wurde mit Ammoniak auf 400 ccm aufgefüllt und die Trübung durch Zentrifugieren abgeschieden.

In 50 ccm der blauen Lösung wurde die Cellulose allmählich durch 50-prozentige Essigsäure gefällt, auf einer tarierten, bei 105° getrockneten, mit Papierfilter belegten Glasnutsche durch Absaugen, Waschen mit verdünnter Essigsäure, warmem Wasser, Alkohol und Äther isoliert und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In 50 ccm Lösung waren 0,3610 g Cellulosepräparat, das auf seinen Kohlenstoffgehalt analysiert wurde:

0,1364 g Subst.: 0,2124 g CO_2 (42,84 Proc. C). — 0,1156 g Subst.: 0,1800 g CO_2 (42,70 Proc. C).

Das Cellulosepräparat enthält also im Mittel 42,77 Proz. C.

In 100 Liter Lösung waren demnach 4,29 Mole $C_6H_{10}O_5$, 881 Mole NH_3 und 25 Mole Natriumhydroxyd, dazu kamen:

Digitized by Google

Mole $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{17}_{beob.}$	$-\alpha_{korr.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
12,18	3,55	3,54	3,519	1,111	0,755
10,32	3,46	3,45	3,432	0,996	0,750
9,06	3,34	3,33	3,357	1,111	0,855
8,05	3,25	3,24	3,269	1,140	0,855
7,12	3,15	3,14	3,161	1,094	0,833
6,06	2,97	2,96	2,990	1,250	0,843
5,08	2,80	2,78	2,763	1,252	0,774
4,08	2,505	2,48	2,439		0,740

(vgl. die zugehörige Kurve *a* in Fig. 3 auf S. 10.)

Der Vergleich der vorliegenden Messungen zeigt nun zunächst Ähnlichkeit mit den Messungen in Abwesenheit von Alkali. Auch hier ist der Ursprung der Kurven im Nullpunkt.

Drehwertkorrektur.

Die Löslichkeit gefällter Cellulose in Alkali ermöglichte eine Drehwertsbestimmung unter Ausschluß von Kupfer. Aus einer frisch bereiteten Celluloselösung in Schweizer-Reagens wurde durch verdünnte Essigsäure Cellulose wieder ausgefällt (über die Identität mit natürlicher Cellulose vgl. S. 7 ad 1 und S. 110) und mit Wasser gewaschen, bis der Ablauf keine Kupferreaktion mit Ferrocyanid mehr gab. Die feuchte Fällung wurde mit 2 n-Natronlauge geschüttelt und durch ein Hartfilter filtriert. Das Filtrat drehte im 0,5 dm-Rohr bei blauem Licht $\alpha^{17}_{\lambda = 435,8} = -0,04^0$ (Halbschatten 1°). Um die in der Lösung vorhandene Cellulosemenge zu bestimmen, wurde aus 50 ccm Lösung mit verdünnter Essigsäure gefällt, auf einem gewogenen Filter gewaschen und bei 105° getrocknet. Es ergaben sich 0,2090 g Subst. Die spez. Drehung ist danach $[\alpha]^{17^0}_{\lambda = 435,8} = -20^0$. Umgerechnet auf 1 Mol $C_6H_{10}O_5$ auf 100 Liter ergibt sich ein absoluter Drehwert in 0,5 dm-Rohr von $-0,016^0$. Diese Größe haben wir als Korrektur in Rechnung gesetzt:

Für die Ermittelung der Gleichgewichtskonzentration des durch Alkaliwirkung in Lösung gehaltenen Celluloseanteils genügt hier eine Beziehung, die nur ungefähr die Messungsergebnisse wiederzugeben vermag. Als Beziehung diente das Massenwirkungsgesetz, wie es sich aus der Annahme des einfachsten Reaktionsschemas ableitet: $1\,Cu + 1\,C_6H_{10}O_5 \rightleftharpoons$ Cellulose-

Digitized by Google

kupferkomplex, also $\frac{(a - \alpha k)(b - \alpha k)}{\alpha k} = K$. Es wurden für die beiden am weitesten auseinanderliegenden Messungen der Reihe 1 die Werte für a, b und α eingesetzt und die so erhaltenen Ausdrücke gleichgesetzt (Elimination von K):

$$\frac{(a_1 - \alpha_1 k)(b_1 - \alpha_1 k)}{\alpha_1 k} = \frac{(a_2 - \alpha_2 k)(b_2 - \alpha_2 k)}{\alpha_2 k},$$

hieraus ergibt sich:

$$k = \frac{a_1 - a_2 + b_1 - b_2 \pm \sqrt{(a_1 - a_2 + b_1 - b_2)^2 - \frac{4(\alpha_1 - \alpha_2)(a_1 \cdot b_1 \cdot \alpha_2 - a_2 \cdot b_2 \cdot \alpha)}{\alpha_1 \cdot \alpha_2}}}{2(\alpha_1 - \alpha_2)} = -1{,}1.$$

Bei der Kleinheit der Korrektur reicht der ungefähre Wert $k = -1$ aus. (Von den beiden Vorzeichen vor der Wurzel hat nur das − Zeichen praktische Bedeutung.) Die jeweilige Gleichgewichtskonzentration des nicht zum Kupferkomplex umgesetzten Celluloseanteils beträgt also $b - \alpha k$ Mole und der korrigierte Drehwert ist

$$\alpha_{korr.} = \alpha_{beob.} - (b - \alpha k) \cdot (-0{,}016).$$

Auf diese Weise wurden die in den Tabellen für $\alpha_{korr.}$ eingesetzten Werte errechnet.

Für die Bestimmung von $\alpha_{ber.}$ haben wir Durchschnittswerte von k und K benutzt, wobei auch die Werte aus andern Beispielen berücksichtigt sind.

Wir geben noch ein Beispiel einer Messungsreihe bei konstantem Cellulosegehalt.

In 100 Liter Lösung waren 2 Mole $C_6H_{10}O_5$, 881 Mole NH_3 und 25 Mole Natriumhydroxyd, dazu kamen:

Mole $Cu(OH)_2$	$-\alpha_{beob.}$	$-\alpha_{korr.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
13,75	1,67	1,665	1,698		1,061
				1,096	
12,228	1,65	1,6445	1,680		1,069
				1,146	
10,706	1,635	1,629	1,662		1,008
				1,184	
9,184	1,625	1,619	1,634		0,887
				1,106	
7,663	1,585	1,578	1,592		0,881
				1,030	
6,141	1,50	1,492	1,535		0,968
				1,128	
4,619	1,40	1,390	1,434		0,938
				1,172	
3,858	1,33	1,319	1,355		0,898
				1,236	
3,097	1,24	1,227	1,241		0,832
				1,276	
2,336	1,10	1,085	1,076		0,763 [1]
				—	
1,575	0,905	0,887	0,835		0,623

(vgl. die zugehörige Kurve *c* in Fig. 3 auf S. 10.)

[1]) Bereich anormaler Kupferkonzentration vgl. S. 16.

Digitized by Google

Hier wurde die Lösung mit der geringsten Kupferkonzentration als Ausgangslösung verwendet; ein Teil dieser Lösung wurde mit Kupferhydroxyd gesättigt und durch Mischung der so erhaltenen kupferreichsten Lösung mit der Ausgangslösung wurden die Zwischenkonzentrationen erreicht.

Messungsreihen bei konstantem Kupfergehalt.

Auch für diese Messungsreihen haben wir uns eine Vorratslösung bereitet, von der je 20,00, 15,00, 10,00, 5,00 ccm mit Kupferhydroxydammoniaklösung von gleichem Kupfer-Ammoniak- und Natronlaugegehalt auf 25 ccm ergänzt wurden. Die Vorratslösung war bereitet durch Auflösen von 3,00 g Baumwolle, 1,60 g Kupferhydroxyd, 80,0 ccm 1,25 n-Natronlauge in 15 Vol.-proc. Ammoniak und Auffüllen auf 400,0 ccm mit Ammoniak. In der Tabelle bedeutet b die Kohlenhydratkonzentration in Molen. In 100 Liter Lösung waren 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH, 4,05 Mole $Cu(OH)_2$, dazu kamen:

Mole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{17}_{\text{beob.}}$	$-\alpha_{\text{korr.}}$	$-\alpha_{\text{ber.}}$	$-k$	K
$b = 4{,}575$	2,60	2,57	2,515	0,832	0,719
$0{,}8\,b = 3{,}66$	2,24	2,22	2,199	0,625	0,772
$0{,}6\,b = 2{,}745$	1,78	1,77	1,782	0,567	0,824
$0{,}4\,b = 1{,}83$	1,25	1,25	1,264	0,314	0,845
$0{,}2\,b = 0{,}915$	0,65	0,65	0,668		0,890

(vgl. Kurve b in Fig. 3, S. 10).

Sämtliche Drehwerte wurden als Mittel von je 10 Einzelmessungen bei einem Halbschatten von $1-2^0$ genommen (Fehlergrenze $\pm$ 0,01—0.02°). Eine andere Messungsreihe bei konstantem Kupfergehalt ergab folgendes: In 100 Liter Lösung waren 2 Mole $Cu(OH)_2$, 881 Mole NH_3 und 25 Mole Natriumhydroxyd, dazu kamen:

Mole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha_{\text{beob.}}$	$-\alpha_{\text{korr.}}$	$-\alpha_{\text{ber.}}$	$-k$	K
2,517	1,19	1,1685	1,130	1,442	0,677
2,014	1,05	1,034	0,985	1,026	0,658
1,510	0,855	0,8445	0,802	0,214	0,778
1,007	0,585	0,578	0,577	0,200	0,790
0,5034	0,30	0,2965	0,308		0,902

(vgl. die zugehörige Kurve c in Fig. 3, S. 10).

Rechnungsgang.

Als Grundlage für die Auswertung der vorstehenden Messungsreihe diente, wie oben ausgeführt ist, die Beziehung

$$\text{I.}\quad \left(\frac{a}{v} - m \cdot \alpha k\right)^m \cdot \left(\frac{b/x}{v} - n \cdot \alpha k\right)^n : \alpha \cdot k = K,$$

Digitized by Google

wenn wir die dort besprochenen Voraussetzungen gelten lassen. Zwischen den zwei am weitesten auseinander liegenden Messungen z. B. aus der 1. Reihe (S. 32) $-\alpha_{korr.} = 3{,}54^0$ und $-\alpha_{korr.} = 2{,}48^0$ wurde für ein jeweils angenommenes Reaktionsschema K und k errechnet. Die Rechenprobe wurde dann mit Hilfe der mittleren Messung $-\alpha_{korr.} = 3{,}14^0$ gemacht.

Es sei bemerkt, daß für diese Rechenproben die vorstehend ermittelten Korrekturen ganz unwesentlich sind.

Da beim Errechnen von k und K nach Gleichung I teilweise Gleichungen höheren Grades für die beiden Unbekannten auftreten, wurde diese graphisch aufgelöst. Es wurde K bei dem einen Drehwert ($-3{,}54^0$) für beliebige Werte von k innerhalb der Grenzen $\left(+\infty > K > 0$ und $0 < k < \frac{b}{x \cdot n\,\alpha}\right)$[1]) errechnet und in ein Koordinatensystem eingetragen. Nachdem das gleiche für den andern Drehwert ($-2{,}48$) durchgeführt war, ergab sich k und K aus dem Schnittpunkt zweier Kurven. Mit diesen beiden Konstanten wurde als Probe für den mittleren Drehwert der in Frage kommenden Reihe ($-\alpha = 3{,}14^0$) die Kupferkonzentration errechnet

$$a = m\,\alpha\,k + \sqrt[m]{\frac{\alpha\,k \cdot K}{\left(\frac{b}{x} - m\,\alpha\,k\right)^n}}\,.$$

Der jeweils gewonnene Wert wurde mit dem analytisch erhaltenen verglichen (vgl. z. B. S. 15).

Die Diskussion der Rechenproben hat, wie auf S. 15 ff. ausgeführt ist, ergeben, daß m, n und $x = 1$ ist, so daß sich also die maßgebende Massenbeziehung zu $\frac{(a - \alpha\,k)(b - \alpha\,k)}{\alpha\,k} = K$ vereinfacht. Auf Grund dieser Beziehung erfolgte dann die weitere Auswertung. Dazu wurden aus je zwei benachbarten Messungspaaren der Drehwertsfaktor k ermittelt, wie es bei der Korrektionsberechnung (vgl. S. 82) für die weitest auseinanderliegenden Messungen geschehen ist. Zur Errechnung von K wurde unter Ausschaltung der als anormal erkannten Drehwerte (vgl. S. 16) das Mittel aus den Werten für k benutzt. Aus den Mittelwerten von k und K wurde schließlich der Drehwert berechnet:

$$\alpha_{ber.} = \frac{a + b + K \pm \sqrt{(a + b + k)^2 - 4\,a\,b}}{2\,k}\,,$$

wobei vor der Wurzel wieder nur das $-$ Zeichen praktische Bedeutung hat.

Der Vergleich zwischen $\alpha_{ber.}$ und $\alpha_{beob.}$ gestattet am leichtesten die

---

[1]) Die Grenzen für k und K ergeben sich 1. wenn keine Umsetzung stattgefunden hat: $m\,\alpha\,k = 0$, also $k = 0$; 2. wenn alle Cellulose umgesetzt ist: $\frac{b}{x} = n\,\alpha\,k$, also $k = \frac{b}{x.n.\alpha}$. a und b werden hier und weiterhin auf dasselbe Volumen $v = 100$ Liter bezogen.

Digitized by Google

Probe auf die Berechtigung der zugrunde gelegten Beziehung. Welche Genauigkeit man für die Übereinstimmung von k und K verlangen muß, ist weniger leicht zu beurteilen.

Reziprozitätsprobe.

Eine prinzipiell einfache Probe auf die durch rechnerische Auswertung erhaltene Massenbeziehung $\frac{(a - \alpha k) \cdot (b - \alpha k)}{\alpha k} = K$ bietet folgende Überlegung: bei Lösungen, die Cellulose und Kupfer in äquivalenter Menge enthalten ($a = b$), muß eine Änderung des Kupfergehaltes dieselbe Drehwertsänderung verursachen, wie eine äquivalente Veränderung des Cellulosegehaltes. In unserm Beispiel ist naturgemäß die Anwendung dieser Folgerung durch die relativ geringe Löslichkeit der Reaktionskomponenten eingeengt, denn im günstigsten Fall können nur 4 Mole Cellulose ($C_6H_{10}O_5$) auf 3 Mole Kupfer gelöst werden. Als Bestätigung der Probe auf die Vertauschbarkeit von Kupfer- und Cellulosekonzentration geben wir folgende Messungen, die übrigens einer zusammenhängenden Messungsreihe (vgl. S. 137) entnommen sind.

In 100 Liter Lösung bei dem üblichen Ammoniak- und Natronlaugegehalt sind enthalten:

Mole $Cu(OH)_2$	Mole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{18}$	$-\alpha_{korr.}$	$-\alpha_{ber.}$
1. 5,60	4	2,77	2,75	2,751
5,25	4	2,70	2,68	2,672
4,05	4	2,37	2,35	2,322
3,10	4	1,98	1,95	1,937
2. 4,065	5,50	2,82	2,78	2,764
4,06	5,00	2,68	2,65	2,639
4,06	4,00	2,37	2,35	2,326
4,02	3,00	1,94	1,93	1,895

Probe auf Extrapolation.

Eine weitere Probe auf die Richtigkeit der abgeleiteten Beziehungen bieten Messungen, die weit außerhalb der Konzentrationsbereiche liegen, für die die Konstanten ermittelt waren. Eine Berechnung der Messungsergebnisse in der Reihe

Digitized by Google

mit 7 Molen Cellulose aus Konstanten von Reihen mit etwa 2 und 4 Molen Cellulose bedeutet eine weitgehende Extrapolation, die von unserm Messungsresultat bestätigt wird.[1])

Beispiele:

In 100 Liter Lösung sind bei üblichem Ammoniak- und Alkaligehalt 7 Mole $C_6H_{10}O_5$; dazu kommen

1.	15,92 Mole $Cu(OH)_2$;	$-\alpha_{ber.}$ = 5,849;	$-\alpha_{beob.}$ = 5,81.
2.	9,09	;	5,144;	5,11.
3.	6,46	;	4,333;	4,30.

Die voranstehende Auswertung ermöglicht eine polarimetrische Cellulosebestimmung technischer Kupferamminlösungen.

b) *Einwirkung von Kupferamminhydroxyd auf α-Methylglucosid.*

Die Beeinflussung des Drehwertes durch das Kupferreagens wurde wieder in zwei Messungsreihen, einerseits bei konstantem Glucosidgehalt und wechselnden Kupfermengen, andererseits bei konstantem Kupfergehalt und wechselndem Glucosidgehalt geprüft.

1. Messungsreihe. In 100 Liter Lösung waren 4,0 Mole $C_7H_{14}O_6$, 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH; hierzu kamen:

Mole $Cu(OH)_2$	$+\alpha^{1\,s}_{beob.}$	$+\alpha_{korr.}$	$+\alpha$ reziproker Lösungskonzentration
0	1,29	—	—
1,00	1,41	0,4425	0,45 (1,00 Mole $C_7H_{14}O_6$ 4,0 Mole $Cu(OH)_2$)
2,00	1,50	0,805	0,88 (2,00 Mole $C_7H_{14}O_6$ 4,0 Mole $Cu(OH)_2$)
3,00	1,59	1,268	1,32 (3,00 Mole $C_7H_{14}O_6$ 4,0 Mole $Cu(OH)_2$
4,00	1,66	—	—
5,00	1,70	—	—
6,00	1,73	—	—
8,00	1,77	—	—
12,75	1,77	—	—

(Vgl. auch die Kurve *a* in Fig. 6, S. 21.)

[1]) Vgl. auch Z. Ang. **36**, 503 (1923).

Digitized by Google

Der hohe Eigendrehwert des Methylglucosides (bei $\lambda = 435{,}8$ vgl. S. 20) wurde jeweils dadurch berücksichtigt, daß der Drehwert für die Menge Glucosid in Abzug gebracht wurde, die die Äquivalenz 1 Cu : 1 $C_7H_{14}O_6$ übertraf. Die Berechtigung hierzu geht aus der Kurve *c* S. 21 hervor, die bei diesem Verhältnis eine maximale Drehwertsbeeinflussung zeigt, und dadurch die Äquivalenz beweist. Hierdurch ergaben sich die oben angeführten Werte für $+ \alpha_{korr.}$ Das molekulare Verhältnis 1 Cu : 1 $C_7H_{14}O_6$ trifft deshalb zu, weil die Drehwerte reziproker Lösungskonzentrationen nahezu mit den Werten für $\alpha_{korr.}$ identisch sind.

Aus der Kurve *a* in Fig. 6, S. 21 geht hervor, daß mit dem Verhältnis 1 Cu : 1 $C_7H_{14}O_6$ der maximale Drehwert fast erreicht ist. Eine Gleichgewichtslage tritt wenig in die Erscheinung. Übrigens rechtfertigt sich auch hierdurch die obige Berücksichtigung des Eigendrehwertes.

2. Messungsreihe. In 100 Liter Lösung waren 6,86 Mole $Cu(OH)_2$, 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH; dazu kamen:

Mole $C_7H_{14}O_6$	$+ \alpha^{18}_{beob.}$	$+ \alpha_{korr.}$	$+ \alpha$ reziproker Lösungskonzentration
0,5153	0,23	—	—
2,5765	1,15	—	—
5,153	2,20	—	—
6,1836	2,58	—	—
7,2141	2,96	2,84	2,92 (6,86 Mole $C_7H_{14}O_6$ 7,21 Mole $Cu(OH)_2$)
9,2750	3,65	2,85	2,95 (6,86 Mole $C_7H_{14}O_6$, 9,27 Mole $Cu(OH)_2$)
11,3370	4,28	2,81	3,00 (6,86 Mole $C_7H_{14}O_6$, 11,337 Mole $Cu(OH)_2$)
13,3980	5,00	2,86	—
15,4590	5,56	2,82	—

(Vgl. die Kurve *b* in Fig. 6, S. 21.)

Berücksichtigt man auch für diese Messungsreihe den Eigendrehwert des Glucosides unter der Voraussetzung des Äquivalenzverhältnisses 1 Cu : 1 $C_7H_{14}O_6$, so erkennt man wiederum, daß mit diesem Äquivalenzverhältnis der beiden Komponenten die maximale Drehwertsbeeinflussung erreicht ist. Auch hier zeigen die Drehwerte reziproker Lösungskonzentrationen und die

Digitized by Google

Werte für $\alpha_{korr.}$ annäherungsweise gleiche Größe, wenn auch die Übereinstimmung nicht so ist, wie in der Messungsreihe 1. Abweichung der Drehwerte reziproker Konzentrationen ist höchstwahrscheinlich auf eine durch den verschiedenen Kupferüberschuß verursachte Gleichgewichtslage zurückzuführen. Auf jeden Fall ist das Äquivalenzverhältnis von 1 Cu : 1 $C_7H_{14}O_6$ eindeutig, denn legt man das Verhältnis 1 Cu : 2 $C_7H_{14}O_6$ (oder auch andere) zugrunde, und bestimmt wie oben bei Berücksichtigung des Eigendrehwertes den korrigierten Drehwert der Kupferlösung, so ergeben sich starke Abweichungen: z. B. wurden unter dieser Annahme die Drehwerte x und y der Fig. 6, S. 21 festgelegt; die Annäherung der Drehwerte reziproker Lösungskonzentrationen ist gegenüber den für das Äquivalenzverhältnis 1 Cu : 2 $C_7H_{14}O_6$ so groß, daß auch aus dieser Messungsreihe die Eindeutigkeit des Äquivalenzverhältnisses und damit des molekularen Reaktionsverhältnisses hervorgeht.

c) *Einwirkung von Kupferamminhydroxyd auf Cellobiose.*

Die Untersuchung der Cellobiose in Schweizer-Lösung ist erschwert durch die Mutarotation und die bald eintretende Oxydation des Zuckers. Die im folgenden mitgeteilten Messungen sind jeweils sofort nach Herstellung der Lösungen durchgeführt worden; immerhin sind die daraus abgeleiteten Schlüsse nicht ganz sicher.

Auch hier wurde die Drehwertsbeeinflussung in 2 Messungsreihen untersucht.[1])

1. Messungsreihe. In 100 Liter Lösung waren 2,924 Mole $C_{12}H_{22}O_{11}$, 881 Mole NH_3, dazu kamen:

Mole $Cu(OH)_2$	$+ \alpha^{20}_{beob.}$
0	0,30
1,030	0,38
2,056	0,49
4,112	0,65
6,168	0,79
8,224	0,89
10,25	0,92

(Vgl. auch Kurve a in Fig. 7, S. 22.)

[1]) Es ergab sich, daß Natronlauge hier ohne Einfluß ist.

Digitized by Google

Aus der Messungsreihe geht hervor, daß die Beeinflussung des Drehwertes durch das Kupfer mit dem Verhältnis 1 Cu : 1 $C_{12}H_{22}O_{11}$ noch keineswegs aufhört. Man beobachtet vielmehr, daß die Beeinflussung erst nachläßt bei etwa dem Verhältnis 2 Cu : 1 $C_{12}H_{22}O_{11}$, wenn auch hier der Kurvenverlauf sein Maximum noch nicht ganz erreicht hat. Schärfer hebt sich das Ergebnis in der Messungsreihe bei konstantem Kupfergehalt ab.

2. Messungsreihe. In 100 Liter Lösung waren 7,654 Mole $Cu(OH)_2$, 881 Mole NH_3; dazu kamen:

Mole $C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ \alpha^{20}_{beob.}$
0,876	0,27
1,170	0,40
1,460	0,50
1,754	0,56
2,047	0,64
2,340	0,73
2,924	0,89
3,508	0,99
3,800	1,02
4,385	1,09
4,971	1,15
6,140	1,29
7,51	1,40

(Vgl. auch Kurve *b* in Fig. 7, S. 22.)

Das Verhältnis 1 Cu : 1 $C_{12}H_{22}O_{11}$ gilt etwa für den beobachteten Drehwert *x* der Kurve *b* in Fig. 7 S. 22. Liegt dieses Verhältnis der Reaktion von Kupfer mit Cellobiose tatsächlich zugrunde, so müßte — naturgemäß unter Berücksichtigung des Eigendrehwerts der Cellobiose — der Drehwert der reziproken Lösungskonzentration annähernd der gleiche sein. Dies ist nun keineswegs der Fall. Eine Lösung von 5 Molen $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf 2 Atome Kupfer drehte 0,66°. Dieser Wert vermindert sich nach Abzug der überschüssigen Cellobiose unter Annahme des Reaktionsverhältnisses 1 Cu : $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf 0,40°, unter Annahme des Verhältnisses 2 Cu : $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf 0,31°. Die nach Annahme des ersten Verhältnisses reziproke Lösung von

Digitized by Google

2 Molen Cellobiose auf 5 Atome Kupfer dreht aber 0,59 statt 0,40°, während die auf Grund des Verhältnisses 2 Cu: 1 $C_{12}H_{22}O_{11}$ reziproke Lösung von 1 Mol Cellobiose auf 10 Kupfer 0,32° dreht, also dem berechneten Wert 0,31° ziemlich gleich kommt.

Das Verhältnis 1 Cu: 1 $C_{12}H_{22}O_{11}$ kann also für die vorliegende Reaktion kaum in Betracht kommen, wodurch die Folgerung aus der Messungsreihe 1 (vgl. auch die zugehörige Kurve *a* in Fig. 7 S. 22 bestätigt ist.

Einwirkung von Kupferamminhydroxyd auf Lävoglucosan.

$[\alpha]_{435,8}$ in 100 Liter H_2O	$[\alpha]^{19}_{435,8}$	$[\alpha]_{435,8}$
− 130,3	− 128,1	− 131,1
9,57 Mole	25 Mole NaOH	8,05 Mole $Cu(OH)_2$
$C_6H_{10}O_5$	881 Mole NH_3	25 Mole NaOH
—	8 Mole $C_6H_{10}O_5$	881 Mole NH_3
—	—	8 Mole $C_6H_{10}O_5$

d) *Einwirkung von Kupferamminhydroxyd auf Monoacetonglucose.*

1. Beispiel. Messungsreihe 1 (vgl. die zugehörige Kurve *a* in Fig. 8 S. 22). In 100 Liter Lösung waren 5 Mole Monoacetonglucose, 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH, dazu kamen:

	Mole $Cu(OH)_2$	ca. 19° $-\alpha_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
1.	0	0,19	—		—
2.	1,00	0,44	0,4476	—	2,085
3.	2,00	0,70	0,6806	—	1,640
4.	3,00	0,90	0,8835	2,100	1,745
5.	4,00	1,08	1,058	—	1,729
6.	5,00	1,21	1,201	2,615	1,834
7.	6,00	1,33	1,318	2,345	1,827
8.	7,00	1,43	1,415	2,611	1,804
9.	8,00	1,50	1,482	2,553	1,848
10.	10,40	1,62	1,627	2,438	1,934
11.	14,00	1,74	1,714		1,918

Digitized by Google

1. Beispiel. Messungsreihe 1a.

	Mole $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{14,5°}_{beob.}$	$-\alpha_{ber}$	$-k$	K
1.	0	0,195	—		—
2.	2,5	0,80	0,8005	—	1,634
3.	4	1,06	1,077	1,241	1,734
4.	5	1,23	1,222	2,078	1,587
5.	6	1,36	1,340	2,698	1,524
6.	7,5	1,48	1,474	2,565	1,595
7.	10	1,615	1,617	2,111	1,645
8.	12,5	1,72	1,704	2,654	1,520
9.	14,6	1,75	1,753		1,651

2. Beispiel. Messungsreihe 1. In 100 Liter Lösung waren 7 Mole Acetonglucose, 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH, dazu kamen:

	Mole $Cu(OH)_2$	ca. 19° $-\alpha_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
1.	2,00	0,77	0,8029	1,313	2,283
2.	7,00	1,76	1,734	2,609	1,677
3.	10,35	2,09	2,050		1,677

1. Beispiel. Messungsreihe 2 (vgl. die zugehörige Kurve *b* (×) in Fig. 8 S. 22). In 100 Liter Lösung waren 5 Mole $Cu(OH)_2$, 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH, dazu kamen:

	Mole $C_9H_{16}O_6$	$-\alpha^{19}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
1.	1,00	0,26	0,2956		2,943
2.	2,00	0,59	0,5666	—	1,597
3.	3,00	0,81	0,8075	—	1,865
4.	4,00	1,03	1,018	1,731	1,809
5.	5,00	1,21	1,201	2,722	1,834
6.	6,00	1,36	1,356	2,695	1,873
7.	7,00	1,48	1,491	2,800	1,958
8.	8,00	1,62	1,606	1,820	1,813
9.	10,00	1,79	1,798	2,645	1,946
10.	12,00	1,95	1,953	2,402	1,913
11.	14,00	2,06	2,056	2,681	2,098
12.	16,00	2,17	2,203	2,563	2,788

Digitized by Google

1. Beispiel. Messungsreihe 2a.

	Mole $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{19°}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
1.	2,5	0,703	0,7030	—	1,630
2.	4	1,03	1,038	2,408	1,682
3.	5	1,215	1,222	2,182	1,673
4.	6	1,38	1,379	2,681	1,625
5.	7,5	1,56	1,542	2,602	1,691
6.	10	1,80	1,812	2,628	1,707
7.	12,5	1,97	1,997	2,734	1,851
8.	15	2,10	2,150	2,827	2,068[1])
9.	25	2,57	2,646		2,710[1])

2. Beispiel. Messungsreihe 2. In 100 Liter Lösung waren 7 Mole $Cu(OH)_2$, 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH, dazu kamen:

	Mole $C_6H_{16}O_4$	$-\alpha_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
1.	2,00	0,615	0,6073	—	1,345
2.	7,00	1,76	1,771	2,675	1,477
3.	10,00	2,17	2,179		1,479

Das Molekulargewicht der Monoacetonglucose ist bisher noch nicht bestimmt worden.

0,2198 g Subst. in 19,23 g Wasser ergaben = 0,096 Mol.-Gew.
Gef. 220,4 Ber. 220,13

Der Drehwert reinster Monoacetonglucose ist etwas höher als E. Fischer und Ch. Rund, B. **49**, 94 (1916) angeben. Diese Autoren finden für $[\alpha]_D^{22} - 11{,}82$ und $-11{,}6$, während unsere Bestimmungen ergeben:

dreimal umkrystallisiert: $[\alpha]_D^{15} = \dfrac{-2{,}440 \times 100}{2 \times \dfrac{2{,}0130 \times 100}{20}} = -12{,}12°$; Schmelzp. 160,5°,

fünfmal umkrystallisiert: $[\alpha]_D^{15{,}5} = \dfrac{-2{,}064 \times 100}{2 \times \dfrac{1{,}7034 \times 100}{20}} = -12{,}12°$; Schmp. 160,5—161°.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert (Korrektur + 0,4°) bei ganz langsamem Erhitzen (1° pro 10 Sekunden).

[1]) Bezüglich der Unstimmigkeit vgl. Anm. 1, S. 23.

Digitized by Google

Äquivalenzprobe. 1. Beispiel. In 100 Liter Lösung waren 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH, dazu kamen:

	Mole $C_9H_{16}O_6$	Mole $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{2\,3}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
1.	16,00	0	0,56	—		—
2.	11,00	5,00	1,80	1,805	2,257	1,824
3.	9,50	6,50	2,00	2,014	2,045	1,824
4.	8,75	7,25	2,02	2,057	3,315	1,930
5.	8,00	8,00	2,08	2,057	3,105	1,648
6.	7,25	8,75	2,01	2,000	2,170	1,712
7.	6,50	9,50	1,92	1,900	2,654	1,710
8.	5,00	11,00	1,59	1,575	—	1,697
9.	0	16,00	0	—		

2. Beispiel. In 100 Liter Lösung waren NH_3 und NaOH wie oben, dazu kamen:

Mole $Cu(OH)_2$	Mole $C_9H_{16}O_6$	$-\alpha^{25}_{beob}$	$-\gamma$	$-k$	K
8,016	1,986	0,61	0,599	2,42	1,369
6,506	3,475	0,945	0,912	3,11	1,575
4,997	4,965	1,14	1,073	2,67	1,428
3,488	6,455	1,065	0,936	2,741	1,409
1,878	7,944	0,80	0,591		1,408

Vgl. auch die zugehörige Kurve in Fig. 9, S. 25.

B. Wilhelm Weltzien: Über die Acetylierung der Cellulose.

Durch Veresterung wird bekanntlich die in neutralen Medien unlösliche Cellulose in quellbare bzw. lösliche Formen übergeführt. Die durch diesen Aufschluß verursachte Veränderung der Cellulose ist noch nicht abgegrenzt. Die Frage ist nicht geklärt, wie weit ein strukturchemischer Eingriff während des Veresterungsvorganges erfolgt[1]), der Zusammenhang des aus dem Ester abgeschiedenen Kohlenhydrates mit Cellulose ist nicht befriedigend zu erkennen.

Die für den Veresterungsvorgang notwendigen Hilfsäuren üben, wie man lange weiß, ihre eigene Wirkung auf Cellulose

[1]) Vgl. z. B. bei Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 328.

Digitized by Google

aus. Diese Wirkung wurde bisher als eine strukturchemische Veränderung hydrolytischer Art angesehen. Man hat daher typische Eigenschaften der Celluloseester und der aus ihnen durch Verseifung erhaltenen Kohlenhydrate mit diesen strukturchemischen Einflüssen in Zusammenhang gebracht. Da im vorangehenden Abschnitt eine Methode beschrieben ist, welche gestattet Cellulosepräparate sehr genau zu bestimmen, haben wir auch die Veresterungsprodukte der Cellulose herangezogen und geben im folgenden eine Untersuchung über die Acetylierung der Cellulose, wobei eine möglichste Abgrenzung des hydrolytischen Einflußes während der Veresterung angestrebt ist. Die Acetylierung wurde vorläufig der Nitrierung vorgezogen, weil Oxydationsvorgänge hierbei ausgeschlossen sind.

Wir wenden uns zunächst der Acetylierung der Cellulose durch Acetylchlorid zu.[1])

Acetylierung der Cellulose mit Acetylchlorid ist nach mehreren Verfahren durchgeführt worden. So benutzten Cross, Bevan und Briggs[2]), Wohl[3]), Lederer[4]) für die Herstellung von Acetylcellulose Acetylchlorid. Hierbei wird die während der Veresterung entstehende Salzsäure durch basische Mittel wie Zinkoxyd, Pyridin u. a. entfernt. Die Entfernung der Salzsäure ist im Interesse der Vermeidung hydrolytischer Einflüsse für notwendig gehalten worden. Bei Zusatz von Metallacetaten zu dem Veresterungsgemisch, was auch vielfach geschieht, wird man schwer in der Lage sein zu entscheiden, ob Acetylchlorid unmittelbar oder erst nach Umsatz zu Essigsäureanhydrid die Veresterung der Cellulose besorgt. Skraups[5]) Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure-Essigsäureanhydrid auf Cellulose u. a. Polysaccharide, einem Gemisch, das der Einwirkung von Acetylchlorid-Essigsäure gleichkommt[6]), haben in Übereinstimmung mit der Gepflogenheit, zur Acetylierung der Cellulose sich des Acetylchlorides nur bei Gegenwart basisch wirkender Mittel, sonst aber besser des Essigsäureanhydrides statt des Acetylchlorides zu bedienen, gezeigt, daß ein hydroytischer Einfluß der gebildeten Salzsäure unter Chloraufnahme besteht.

---

[1]) Vgl. die vorangegangene kurze vorläufige Mitteilung Hess B. 54, 2872 (1921).

[2]) D. R. P. 85329 (1895). D. R. P. 86368 (1896). Ch. Z. 32, 365 (1908). Vgl. auch D. R. P. 112817 (1900), (Henckel-Donnersmarck).

[3]) D. R. P. 139669 (1899). C. 1903 I 744. Z. Ang. 16, 285 (1903).

[4]) D. R. P. 163316 (1901).

[5]) Skraup M. 26, 1467 (1905). Vgl. auch Z. Ang. 21, 2233 (1908), D. R. P. 201233 (Knoll).

[6]) Colson Bl. [3] 17, 58 (1897). A. ch. [7] 12, 255 (1897).

Digitized by Google

Im Gegensatz zur herrschenden Auffassung ergeben unsere Versuche, daß für die Acetylierung der Cellulose Acetylchlorid in saurer Lösung geeignet ist; die Frage der technischen Verwertbarkeit bleibt dabei außer Betracht. Acetylchlorid verhält sich hier gegensätzlich zu der viel untersuchten[1]) Reaktionsweise des Acetylbromides, das für eine Acetylierung der Hydroxylgruppen von Polysacchariden zwar außerordentlich gut geeignet und selbst hydrolytische Wirkungen keineswegs hervorzurufen imstande ist (vgl. Abhdlg. D S. 87), dessen Verwendung aber wegen der entstehenden Bromwasserstoffsäure eine ebenso leichte Spaltung des Polysaccharidmoleküls als Acetylierung seiner OH-Gruppen bewirkt. Bei Verwendung von Acetylchlorid besteht zwar auch neben der veresternden Wirkung ein spaltender Einfluß der entstehenden Salzsäure unter Bildung chlorhaltiger Zucker, er kann aber zurückgedrängt werden und es hat sich ergeben, daß gerade hierbei die Abgrenzung des Veresterungsvorganges von den Einflüßen hydrolytischer Art hervortritt.

Übergießt man lufttrockene Baumwolle mit Acetylchorid und überläßt die Mischung im abgeschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur sich selbst, so tritt bald Verbreiung und zuletzt vollkommene Lösung ein. Die Lösung enthält im wesentlichen das Acetat einer chlorfreien, Fehlingsche Lösung nicht reduzierenden, in wäßrigem Alkali leicht löslichen Substanz. Wir bezeichnen es vorläufig als Acetat A. Daneben entstehen Produkte eines acetolytischen Abbaus: zunächst ein halogenfreies, Fehlingsche Lösung stark reduzierendes Produkt, das in die Klasse der in Alkohol schwer löslichen Cellulosedextrine[2]) einzureihen ist und das wir deshalb als „Cellodextrinacetat" (näheres hierüber vgl. Versuchsteil S. 59) bezeichnen. Außerdem entsteht ein Gemisch halogenhaltiger zuckerartiger Produkte, aus dem Acetochlorcellobiose abgetrennt wurde. Acetat A, Dextrinacetat und die halogenierten Zucker lassen sich vollständig voneinander trennen.

---

[1]) Eine Literaturzusammenstellung über die einschlägigen Arbeiten vgl. Abhandlung D S. 86.

[2]) Schliemann, A. 378, 381 (1911). Ost, A. 398, 321 (1913). Klein, Z. Ang. 25, 1411 (1922). Dissertation Madsen, Hannover 1917, S. 27.

Digitized by Google

Die bei der Reaktion $R-OH + CH_3.COCl \rightarrow R-OCO.CH_3 + HCl$ entstehende Salzsäure beeinflußt entscheidend das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte; es hängt außerdem in hohem Grade von der Temperatur ab. Die Bedeutung der Salzsäure für den Ablauf der Reaktion ergibt sich aus dem Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts der Baumwolle: völlig getrocknete Baumwolle reagiert mit säurefreiem Acetylchlorid wochenlang nicht, mit HCl-haltigem Säurechlorid dagegen innerhalb weniger Tage (vgl. Tab. S. 72, Vers. 5, 12, 11, 34). In Übereinstimmung hiermit wird feuchte Baumwolle (4—5 Proc. H_2O), welche schnell bei der Berührung mit Acetylchlorid die Bildung von Salzsäure und Essigsäure veranlaßt, schon innerhalb 24 Stunden angegriffen. Der Einfluß der Salzsäure ergibt sich weiter aus der Wirkung eines Zusatzes von Essigsäureanhydrid, wovon weiter unten noch geredet wird.

Unterhalb etwa 13° kommt die Reaktion auch bei hoher Salzsäurekonzentration nahezu zum Stillstand, oberhalb 25° überwiegt die Bildung der halogenhaltigen Abbauprodukte.

Unter günstigen Bedingungen (4—5 Proc. Feuchtigkeitsgehalt der Baumwolle, reines Acetylchlorid und 20° Reaktionstemperatur) beträgt die Ausbeute an reinem Acetat A bis zu 90 Proc. der Theorie (Tabelle S. 72, Vers. 47), wobei der Gehalt an Fremdsubstanzen der entfetteten Rohbaumwolle nicht mit berücksichtigt ist; mit zunehmender Salzsäurekonzentration bzw. höherer Temperatur nimmt sie zugunsten der halogenhaltigen Produkte ab. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf frühere Untersuchungen wichtig. Skraup[1]) hatte bei der Einwirkung von Salzsäure-Essigsäureanhydrid auf Cellulose halogenhaltige Produkte erhalten, die er für einheitlich hielt, und deshalb aus ihrem Halogengehalt Schlüsse auf die Molekulargröße der Cellulose gezogen. Zechmeister[2]) beobachtete ähnliches bei der Einwirkung von Acetylbromid-Bromwasserstoffsäure auf Cellulose und schloß ebenfalls aus dem Bromgehalt der Reaktionsprodukte auf deren Molekulargröße. Unsere Befunde widerlegen eine derartige Schlußfolgerung. Sie beweisen, daß die Aufnahme von Halogen erst in der letzten Phase des Abbaus

[1]) a. a. O.

[2]) Dissertation, Zürich 1913, S. 20; B. 56, 573 (1923).

Digitized by Google

erfolgt, daß ferner die halogenhaltigen Produkte in Form von niederen Zuckern abtrennbar sind, und daß folglich die genannten Forscher Gemische vor sich hatten. Ihre Auffassung ist allerdings erklärlich, denn auch wir sind bei Ansätzen, welche unter wenig günstigen Bedingungen verliefen — hohe Salzsäurekonzentration, lange Reaktionsdauer — zu Präparaten gelangt, welche zwar dem Acetat A überaus ähnlich waren, sich dagegen durch einen Halogengehalt (bis etwa 1,5 Proc.) welcher durch weitere Reinigung nicht geringer wurde, von ihm unterschieden.

Das Acetat A ist löslich in Chloroform, Eisessig, teilweise löslich in Aceton, Essigester, nicht löslich in Alkohol und Äther. Es läßt sich aus seinen Lösungen mit Äther ausfällen und auf diesem Wege reinigen. Zersetzungspunkt 270—275°; $[\alpha]_D$ in Chloroform $= -16{,}7°$, $[\alpha]_D$ in Eisessig $= +4{,}40°$; mittlerer Acetylgehalt 60,53 Proc.; die Theorie verlangt 62,5 Proc. Essigsäure. Hieraus ergibt sich, daß das Acetat A den Triacetaten der Cellulose sehr nahe steht.

Mit n-methylalkoholischer Natronlauge in der Kälte verseift, erhält man das acetylfreie Polysaccharid in Form eines weißen Pulvers, das in 2 n-wäßriger Natronlauge leicht löslich ist und durch Säuren völlig ausgefällt wird. Die alkalische Lösung zersetzt sich in der Kälte allmählich, schnell beim Erwärmen unter Gelbfärbung und Bildung von Substanzen, welche Fehlingsche Lösung stark reduzieren und mit Säuren nicht mehr fällbar sind. Solche Produkte bilden sich in geringer Menge auch bei der Verseifung mit methylalkoholischer Natronlauge; sie bewirken, daß das rohe Verseifungsprodukt oft Fehlingsche Lösung reduziert (vgl. die Ausführungen S. 51). Eine Reinigung durch Neutralisation der wäßrigen alkalischen Lösungen führt nur unvollkommen zum Ziel, weil beim Ausfällen auch die gelben Verunreinigungen mitgerissen werden. Dagegen gelingt sie leicht durch Fällen mit konzentriertem Ammoniak, wobei die Verunreinigungen in Lösung bleiben. Das so erhaltene Produkt ist ein schneeweißes Pulver, dessen Zusammensetzung genau auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmt und das in 2 n-Natronlauge völlig farblos löslich ist. $[\alpha]_D$ in 2 n-Natronlauge $= -12{,}4°$. Die Substanz liefert ein ausgeprägtes Röntgenogramm (vgl. S. 112) und erweist sich da-

Digitized by Google

durch als krystallisiert. Es sei vorweggenommen, daß die Drehwertsmessungen dieser Substanz in Kupferoxydammoniak ihre strukturchemische Identität mit Baumwollcellulose bewiesen haben (vgl. S. 112). Wir nennen sie daher Cellulose A.

Nachdem aus dem Voranstehenden hervorgeht, daß reines Acetat A ein echtes Celluloseacetat ist[1]), ist der Vergleich mit den bekannten Acetylcellulosen gegeben.

Es ist bekannt, daß die Triacetate der Cellulose sich hauptsächlich durch ihre verschiedene Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unterscheiden. Das eine Extrem ist das nach Ost[2]) mit Chlorzink und Essigsäureanhydrid dargestellte Präparat, das in reinem Zustande nur in Chloroform, nicht dagegen in Eisessig, Aceton, Essigester und den anderen gebräuchlichen einheitlichen Lösungsmitteln für Celluloseacetate löslich ist.[3]) Durch Behandlungsmethoden, deren Wesen in der Einwirkung von Säuren oder Salzen auf die Acetate beruht, wird dagegen deren Löslichkeit[4]) im Sinne der Reihe Eisessig, > Aceton > Essigester erhöht. Wir haben den Einfluß von Säureeinwirkung unter Wasserausschluß auf die Löslichkeit an der Ostschen Acetylcellulose nachgeprüft. Gleiche Mengen Acetylcellulose wurden in Eisessig zur Quellung gebracht und mit wechselnden Mengen konz. Schwefelsäure bei 20—25° behandelt. Entsprechend der zugesetzten Säuremenge tritt mehr oder weniger schnell Lösung ein. Nach 4 Tagen wurde aufgearbeitet. Mit zunehmender Säureeinwirkung hat, wie zu erwarten war,

[1]) Es sei hier bemerkt, daß wir völlig reines Acetat A (Acetylcellulose A) noch nicht in den Händen gehabt haben; die Unterschiede der Chloroformdrehungen sowie der Zersetzungspunkte (Tabelle S. 72) verschiedener Präparate deuten im Vergleich sowohl unter sich als auch mit Ostscher Acetylcellulose ($[\alpha]_D$ in Chloroform = – 20—22°, Zersetzungspunkt 295°) darauf hin, daß durch die Umfällung eine völlige Reinigung wohl noch nicht erzielt wird; wesentlich sind die Verunreinigungen jedoch nicht, was sich aus den geringen Differenzen in den genannten Konstanten sowie aus der Beschaffenheit der Verseifungsprodukte ergibt. Erst die Umfällung der letzteren mit Ammoniak aus Alkalilauge liefert reine Cellulose A, welche nun ihrerseits durch Reacetylierung in reine Acetylcellulose A zu verwandeln wäre; hierüber sind Versuche im Gange.

[2]) Vgl. auch Law, Chem. Ztg. 365 (1908).

[3]) Vgl. besonders Knoevenagel, Z. Ang. 27, 505 (1914); Knoevenagel u. König, Cellulosechemie 3, 113 (1922).

[4]) Eichengrün, Z. Ang. 20, 922 (1907); 24, 366 (1911).

Digitized by Google

Einwirkung von Schwefelsäure-

Versuch	H_2SO_4-Zusatz Proz.	Chloroform	Eisessig	Aceton
Ausgangsmaterial	—	löslich	nicht löslich	nicht löslich
1	1	„	teilweise löslich	teilweise löslich
2	5	„	fast völlig löslich	fast völlig löslich
3	10	„	löslich	löslich

die Löslichkeit in den oben erwähnten Lösungsmitteln zugenommen. Eine hierzu parallel laufende Erscheinung zeigen die Verseifungsprodukte der so behandelten Acetate. Bei ihnen nimmt in demselben Sinne die Löslichkeit in Alkali zu: während das Verseifungsprodukt des Ostschen Acetates hierbei nicht merklich löslich ist, sind die stärkerer Säureeinwirkung ausgesetzten Produkte alkalilöslich geworden. Die in Frage stehenden Präparate sind also, wie auch der Drehwert eines der Verseifungsprodukte in Kupferamminlösung zeigt, unserem Acetat A bzw. seinem Verseifungsprodukt sehr ähnlich. Dies ergibt sich aus der obenstehenden Tabelle, in welcher die wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt sind. Aus dem Reduktionsvermögen des alkalilöslichen Verseifungsproduktes (bestimmt nach der unten beschriebenen Methode) sowie dessen Drehung in Kupferoxydammoniak, ergibt sich insbesondere, daß Hydrolyse kaum stattgefunden hat und daß die Zunahme der Löslichkeit demnach nicht auf strukturchemischer Veränderung beruht.[1])

Auf diese wichtige Beobachtung gestützt, haben wir bei unserem Acetylierungsverfahren die Gegenprobe gemacht. Man konnte erwarten, daß die Salzsäurekonzentration sich durch Zusatz von Essigsäureanhydrid, entsprechend dem Vorgang

$$\left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\rangle O + HCl \rightleftharpoons CH_3COCl + CH_3COOH,$$

[1]) Die Untersuchung der Acetylcellulosen ist noch nicht abgeschlossen und wird von uns nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt.

Digitized by Google

Eisessig auf Acetylcellulose (Ost).

Essigester	Zers.-P.	Verseifungsprodukt in 2n-NaOH	Reduktionsvermögen	$\lvert a \rvert$ in Cu-Lösung
nicht löslich	270—280°	nicht löslich	negativ	vgl. S. 137, I
teilweise löslich	270—280°	teilweise löslich	—	—
teilweise löslich	255°	teilweise löslich	—	—
löslich	235°	löslich	sehr schwach	vgl. S. 138, III

herabsetzen läßt. Eine Verminderung der Salzsäurekonzentration muß nach den vorangehenden Ausführungen auf S. 47 ihrerseits eine Reaktionsverzögerung zur Folge haben. In der Tat bewirkte schon ein kleiner Zusatz von Essigsäureanhydrid zu den Acetylchloridansätzen eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Anwesenheit größerer Mengen Anhydrid mußte sogar die Temperatur erhöht werden, um den Acetylierungsvorgang zu Ende zu führen. Entsprechend der Erfahrung über die Beeinflussung der Löslichkeit der Ostschen Acetylcellulose bzw. deren Verseifungsprodukt durch Schwefelsäurezusätze während der Acetylierung war die Verringerung der Salzsäurekonzentration bei unserem Acetylierungsvorgang ebenfalls von Einfluß auf die Alkalilöslichkeit der erhaltenen Cellulosen: Bei einem Zusatz von 50 Proc. Acetanhydrid (Tabelle, S. 72, Versuch 48) ist das verseifte Reaktionsprodukt nur noch zu 78 Proc. in 2n-Natronlauge löslich.

Im folgenden sind die erörterten Löslichkeitsbeeinflussungen von Celluloseacetaten übersichtlich zusammengestellt.

	Eisessig			Alkali
Acetylcellulose Ost	unlöslich	⟶	Cellulose	unlöslich
Acetat A	löslich	⟶	Cellulose A	löslich

Bestimmung des Reduktionsvermögens.

Für unlösliche Polysaccharide ist die Methode der Kupferzahlbestimmung nach Schwalbe üblich; eine gewogene Menge Substanz wird $^1/_4$ Stunde lang mit Fehlingscher Lösung gekocht, dann abfiltriert, gewaschen und das aus dem Kohlenhydrat abgeschiedene Kupfer mit verdünnter Säure herausgelöst und bestimmt. In Abzug gebracht wird die

Digitized by Google

Kupfermenge, welche schon in der Kälte durch Adsorption auf der Oberfläche festgehalten wird. In verschiedenen Fällen hat diese Methode schon zu Resultaten geführt[1]) welche bezweifeln lassen, daß das auf diesem Wege ermittelte Reduktionsvermögen einen Schluß auf den Grad des hydrolytischen Abbaues, d. i. also die Zahl freigelegter Aldehydgruppen, zuläßt. Offenbar spielt hier die Löslichkeit des Kohlenhydrates in der Reaktionslösung eine ausschlaggebende Rolle; im Falle dieses teilweise löslich ist, könnte man annehmen, daß es der oben angeführten zersetzenden Wirkung des Alkalis in der Hitze anheimfällt und so die Reduktion auslöst, während der unlösliche Anteil unangegriffen bleibt. In Wirklichkeit ist das umgekehrte der Fall. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung einer Anzahl von Kupferzahlen, welche an 3 Präparaten, nämlich 1. verseifter Acetylcellulose (Ost), 2. ungereinigtem Verseifungsprodukt des Acetates A und 3. reiner Cellulose A ausgeführt wurden.

Vergleichende Zusammenstellung von Kupferzahlen nach Schwalbe.

Präparat	Erste Cu-Zahl			Wiederholte Cu-Zahl		
	Gesamt Cu	„Hydrat" Cu	Korr. Cu-Zahl	Gesamt Cu	„Hydrat" Cu	Korr. Cu-Zahl
Vers. Acet. Cell. (Ost) 2 Präparate versch. Herkunft	4,5	1,3	3,2	7,84	1,3	6,5
	7,1	1,0	6,0	10,2	1,0	9,2
Cellulose A (roh)	11,7	1,4	10,2	3,5	1,5	2,0
	13,0	1,3	11,7	4,8	1,3	3,5
Cellulose A (rein)	8,0	1,2	6,9	4,0	1,2	2,9

Bei 1. und 2. wurde nach der ersten Bestimmung das Kupfer (zur Schonung des Präparates) mit verdünnter Essigsäure[2]) ausgezogen und von beiden Präparaten wurden sodann die Bestimmungen wiederholt. Dies bezweckte die Feststellung des Anteils, den die Verunreinigungen an der beim erstenmal festgestellten Kupferzahl hatten; man durfte darauf rechnen, daß nach deren Zerstörung die wiederholte Bestimmung den wahren Reduktionswert zum Ausdruck brachte. Für das ungereinigte Verseifungsprodukt des Acetates A erwies sich diese Erwartung als einigermaßen zutreffend. Bei der verseiften Acetylcellulose (Ost) trat gerade das Gegenteil ein: bei der Wiederholung wuchs die Kupferzahl. Solche widersprechende Ergebnisse an Substanzen, deren strukturchemische Identität auf anderem Wege (vgl. S. 112 u. 138) bewiesen ist, zeigen, daß diese Art der

[1]) Knoevenagel u. König, Cellulosechemie 3, 113 (1922).
[2]) Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 177.

Digitized by Google

Kupferzahlbestimmung für die Konstitutionsaufklärung nicht herangezogen werden kann. Hierdurch soll über die Bedeutung der Methode für technische Zwecke nichts ausgesagt sein.

Für alkalilösliche Cellulose führt dagegen folgendes Verfahren zum Ziel. Übergießt man sie mit 30-proc. Natronlauge, so tritt zunächst Quellung, dann Auflösung, jedoch unter starker Trübung ein und nach ganz kurzer Zeit Gelatinierung, indem die in starkem Alkali unlösliche Alkalicellulose ausfällt; auf Zugabe eines Überschusses von Fehlingscher Lösung erfolgt klare Lösung. Bei längerem Stehen oder schneller bei schwachem Erwärmen fällt dann die in überschüssigem Alkali unlösliche Normannsche Kupferalkaliverbindung aus. Die Beständigkeit dieser Verbindung bei längerem Kochen gestattet nun eine einwandfreie Bestimmung des Reduktionsvermögens; reine Präparate geben nach langem Kochen und wochenlangem Stehen keine Reduktion, weder der Lösung, noch des Niederschlages, sofern nur durch Kupfer- und Alkaliüberschuß dafür gesorgt ist, daß alle Cellulose in Form der unlöslichen Kupfer-Alkaliverbindung vorliegt. Es sei darauf hingewiesen, daß man sich davon überzeugen muß, daß keine ungelösten Celluloseanteile mehr vorhanden sind; an diesen tritt nämlich beim Erwärmen infolge einer sekundären Wirkung des Alkalis sofort Reduktionswirkung auf. Unreine Präparate dagegen zeigen, je nach dem Grade der Verunreinigung, reduziertes Kupfer auf dem Niederschlage.

Nachfolgend geben wir eine Zusammenstellung, welche das hiernach qualitativ ermittelte Reduktionsvermögen verschiedener Präparate enthält.

Cellulose A rein	Cellulose A roh	Hydrocellulose nach Knoevenagel u. Busch (2 Stunden Einwirkung v. HCl) (S. 142 ff.)	Ebenso roh (S. 142 ff.)	Acetylcellulose Ost mit Säure alkalilösl. gemacht (Vers. 3, S. 50)	Hydrolysierte Cellulose (Versuch 51, Tab. S. 72)	Cellodextrinacetat (S. 61)
keine Reduktion	schwache Reduktion	keine Reduktion	schwache Reduktion	sehr schwache Reduktion	starke Reduktion	sehr starke Reduktion

Digitized by Google

Diese Beobachtungen machen die folgende Erklärung des oben erwähnten Widerspruchs bei den Kupferzahlbestimmungen nach Schwalbe wahrscheinlich: Die alkalilösliche Cellulose entzieht sich in Form der Kupfer-Alkaliverbindung zum größten Teil dem Angriff des heißen Alkalis; die alkaliunlösliche Cellulose dagegen wird oberflächlich durch die heiße Natronlauge verändert unter Bildung reduzierender Substanz, weil die Unlöslichkeit die Entstehung der beständigen Kupfer-Alkaliverbindung verhindert. In Übereinstimmung hiermit wird bei Wiederholung an demselben Präparat die Alkaliwirkung größer, weil bei der ersten Bestimmung eine Quellung (Mercerisation) und damit eine Vergrößerung der Oberfläche stattgefunden hat, die die zersetzende Wirkung des heißen Alkalis begünstigt.

Wir sind damit beschäftigt, diese bisher nur qualitativ durchgeführten Untersuchungen zu einer quantitativen Bestimmung der Reduktionszahl auszugestalten und sie unter Zuhilfenahme von Kupferoxydammoniak möglichst auch für alkaliunlösliche Cellulose nutzbar zu machen.

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Löslichkeitseigenschaften des Acetates A ließen diese Substanz als besonders geeignet erscheinen, um erneut Molekulargewichtsbestimmungen mit ihr vorzunehmen. Molekulargewichtsbestimmungen an Celluloseacetaten sind bisher beschrieben von Nastukoff[1]) und von Croß und Bevan.[2]) Letztere Forscher haben Messungen in Eisessig ausgeführt und kommen zu abnorm großen Depressionen bzw. niederen Molekulargewichten; sie finden außerdem noch „wechselnde Depressionen". Die gefundenen niederen Molekulargewichte deuten diese Forscher durch Annahme einer Dissoziation des großen Cellulosemoleküles in dem Lösungsmittel.

Der eine von uns[3]) hatte ebenfalls ähnliche Erscheinungen beobachtet, indem die Messungen eine starke Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Konzentration der Eisessiglösungen ergaben. Die seltsame „Dissoziations"erscheinung erschien uns einer genauen Nachprüfung bedürftig. Methodische

[1]) Nastukoff, B. **33**, 2241 (1900).
[2]) Croß u. Bevan, Cellulose, London (1918) S. 48.
[3]) Hess, B. **54**, 2884 (1921).

Digitized by Google

Fehler wurden zunächst durch sorgfältige Temperierung der Bäder[1]) nach Möglichkeit ausgeschaltet. Die Messungsergebnisse bei Konzentrationen von 0,03 bis 0,6 Proc. sind in der Fig. 10 wiedergegeben. Sie sind von 0,03 bis 0,3 Proz., also in einem Bereich sehr niederer Konzentrationen verhältnismäßig gut reproduzierbar und zeigen einen praktisch linearen Verlauf, bzw. eine konstante, von der Konzentration unabhängige Depression. Für Konzentrationen oberhalb 0,3 Proc. schwanken für dieselbe Konzentration bei verschiedenen Lösungen desselben Präparates die Depressionen bzw. die Molekulargewichte stark, wenngleich mit zunehmender Konzentration eine Abnahme der Depression unverkennbar ist. Oberhalb 0,6 Proc. Lösungskonzentration wird der Gefrierpunkt inkonstant und damit die Bestimmung unsicher.

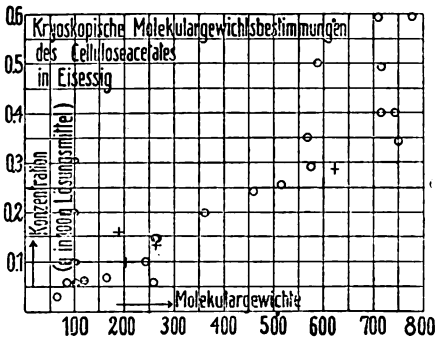


Fig. 10.

Die konstanten Depressionen im Bereich von 0,03—0,3 Proc. Lösungskonzentration zeigen, daß hier die Lösungen dem osmotischen Gesetz nicht folgen; oberhalb 0,3 Proc. schließt der Verlauf der Depressionen die Gültigkeit dieses Gesetzes nicht aus, indessen ist zum mindesten hier mit einer Überlagerung durch die in den niedersten Konzentrationen auftretende Erscheinung zu rechnen. Die abgeleiteten Molekulargrößen dieses Meßbereiches wären deshalb als Mindestwerte aufzufassen.

Zur Erklärung der konstanten Depression zwischen 0,03 und 0,3 Proc. ist zu berücksichtigen, daß der, übrigens nur sehr geringe, Aschengehalt der Präparate nicht in Frage kommt. Die Substanzen waren außerdem sorgfältig getrocknet, die Bestimmung erfolgte unter peinlichstem Feuchtigkeitsabschluß. Ein Hinweis für die Deutung des Phänomens ergibt sich in

[1]) Nernst u. Abegg, Z. physik. Chemie 15, 681 (1894); Beckmann, ebenda 44, 180ff. (1903).

Digitized by Google

einer Arbeit von Paternò und Salimei[1]), die ähnliches für Lösungen von Tannin in Essigsäure beschreiben. Ohne uns an dieser Stelle im einzelnen mit den Versuchen der Verfasser auseinanderzusetzen, möchten wir die Stelle anführen, in welcher eine Erklärung des Phänomens versucht wird:

„Der ganze Gang der Erscheinung ist unserer Meinung nach durch das hohe Absorptionsvermögen der Gerbsäure zu erklären ... Diese Aufnahmefähigkeit der Gerbsäure besteht nicht nur für Wasser allein, sondern auch für die Essigsäure ...; wird ... die feuchte Gerbsäure mit konz. Essigsäure in Berührung gebracht, so gibt sie einen Teil ihres Wassers an die Essigsäure ab, deren Gefrierpunkt sinkt bis zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Wasser und der Essigsäure, die aufzunehmen unter jenen äußeren Bedingungen, die Gerbsäure imstande ist."

Soll diese Erklärung auch für unseren Fall gelten, so müßte das Acetat A trotz der Trocknung noch wasserhaltig sein. Die im Versuchsteile angeführten Elementaranalysen sprechen nicht hiergegen; das Mittel der C-Bestimmung liegt 0,58 Proz. unter, das der H-Bestimmung 0,18 Proc. über dem theoretischen Wert. Im Sinne von Paternò und Salimei würde sich ein Wassergehalt zwischen Essigsäure und dem Celluloseacetat verteilen, wobei der in der Essigsäure gelöste Anteil die Erniedrigung verursacht. Dieser Anteil würde in geringeren Konzentrationen, bezogen auf die gelöste Acetatmenge, größer sein als in höheren Konzentrationen und dadurch absolut genommen innerhalb gewisser Grenzen die Erniedrigung des Gefrierpunktes konstant halten können.

Die Messungen in Eisessig sind demnach zur Bewertung der Molekülgröße unbrauchbar, wir haben deshalb das Verhalten des Acetates A in Phenol geprüft. Hier zeigt sich keine der Lösung in Essigsäure entsprechende Anomalie:

Präparat Nr.	Substanz g	Phenol $K = 72{,}0$	Konzentration %	Depression in Graden	Mol.-Gew.
1	0,3004	17,10	1,757	0,053	2390
2	0,2937	17,09	1,78	0,040	3090
3	0,3228	17,79	1,801	0,039	3350
1	0,4743	17,10	2,774	0,084	2380
3	0,4581	17,79	2,575	0,064	2900

[1]) Paternò und Salimei, Koll. Zeitschr. **13**, 81 (1913).

Digitized by Google

Die größte Abweichung vom Mittel beträgt 7,6 Proc. bei diesen Messungen, bezogen auf dasselbe Präparat. Die größte Abweichung dagegen vom Mittel aller Messungen beträgt 18,7 Proc.; die erste Abweichung liegt durchaus im Bereich der bei so kleinen absoluten Erniedrigungen zu fordernden Meßgenauigkeit, die zweite dagegen ist erheblich zu groß. Es erhellt hieraus, wie übrigens auch durch eine größere Anzahl von Messungen der verschiedensten Präparate bestätigt wird, daß bei ausreichender Reproduzierbarkeit der Werte, welche ein und dasselbe Präparat liefert, die großen Abweichungen bei verschiedenen Präparaten durch eine verschiedene Löslichkeit derselben erklärt werden müssen. Die Möglichkeit, zu echten Celluloseacetaten von noch geringerem Molekulargewicht in Phenol zu kommen, ist deshalb keineswegs auszuschließen, jedoch führen andere Gründe darauf, daß die gegebenen Werte in Phenol von der unteren Grenze nicht allzuweit entfernt sind. Läßt man nämlich zum Zwecke der Gewinnung noch löslicherer Acetate die Lösung von Baumwolle in Acetylchlorid-Salzsäure bis zur Dünnflüssigkeit ausreifen, so erscheinen (Versuch 51, Tabelle S. 72) erhebliche Mengen reduzierender Substanzen in den Reaktionsprodukten, deren völlige Abtrennung unmöglich ist. Die folgende Zusammenstellung gibt die Messungen einer Reihe derartig gewonnener Präparate wieder, von denen durch wiederholte Reinigung Verunreinigungen nach Möglichkeit abgetrennt waren.

Präparat Nr.	Substanz g	Phenol $K = 72{,}0$	Konzentration %	Depression in Graden	Mol.-Gew.
51	0,3563	16,85	2,115	0,070	2170
52	0,3185	15,25	2,089	0,070	2150
53	0,3099	16,62	1,865	0,059	2270
51—53	0,7185	15,00	4,227	0,170	2030

Hier beträgt die größte Abweichung vom Mittel sämtlicher Messungen nur 5,9 Proc., sie ist also erheblich geringer als oben die Abweichung für ein und dasselbe Präparat. Die Reihe beweist, daß für die oben diskutierten Abweichungen in der Tat die Präparate verantwortlich zu machen sind. Außer-

Digitized by Google

dem ist hier bestimmt wegen des starken Reduktionsvermögens die untere Grenze des Molargewichtes von echten Celluloseacetaten erreicht bzw. überschritten.

In diesem Zusammenhang wurde auch das kryoskopische Verhalten Ostscher Acetylcellulose in Phenol untersucht. Aus der nachfolgenden Tabelle geht hervor, daß hier die oben beim Acetat A (S. 56) beobachteten Schwankungen in erhöhtem Maße auftreten. Im Vergleich mit den konstanten Werten der stark reduzierenden (verunreinigten) Präparate (S. 57) erhält man den Eindruck, daß gerade diese Schwankungen für reine Cellulosepräparate charakteristisch sind: ein Beweis für die Beeinflussung der Löslichkeit durch äußere Umstände (Verunreinigung, physikalische Einflüsse). Es sei an dieser Stelle auf die ähnlichen Ergebnisse an unserer wasserlöslichen Trimethylcellulose hingewiesen (S. 80).

Mol.-Gew.-Bestimmungen der Acetylcellulose Ost in Phenol.

Substanz g	Phenol k =	Konzentration %	Δ	Mol.-Gew.
0,2153	18,20	1,2	0,012	7097
0,2942	20,90	1,4	0,010	10133
0,2706	16,72	1,6	0,012	9902
0,3665	18,22	2,0	0,020	7214
0,4377	18,81	2,3	0,047	3550
0,5256	19,92	2,5	0,062	3064
0,5054	19,34	2,6	0,100	2037
0,5007	19,10	2,6	0,027	6990

Versuche

(unter Mitarbeit von *R. Singer*, *H. Jensen* und *A. Reh*).

a) Acetylierung von Baumwolle mit Acetylchlorid-Salzsäure.

Lange Reaktionsdauer: Ein solcher Versuch ist schon früher beschrieben worden[1]); bei ihm ist wesentlich, daß der Ansatz nach völliger Lösung noch mindestens 2 Tage bei 20° stehen bleibt, wobei die Masse dünnflüssig wird. Das Acetat A wird zunächst durch die Eisessig-Äther-Fällung nicht in reinem Zustande erhalten; auf Reinigungsversuche gehen wir nicht ein, da unter 2. ein Verfahren beschrieben ist, nach dem man reines Acetat A auf kürzerem Wege erhalten kann. Wir beschränken uns vielmehr auf das „Cellodextrinacetat" und die Acetochlorcellobiose.

[1]) Hess, B. 54, 2881 (1921).

Digitized by Google

1. *Cellodextrinacetat.* Die nach dem Ausfällen des Acetates A zurückbleibende Eisessig-Äther-Mutterlauge wird bei niederer Temperatur, zuletzt im Vakuum, eingedunstet, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und mit etwa der dreifachen Menge Äther gefällt. Chlorierte Zucker bleiben hierbei in Lösung, der Niederschlag enthält das Dextrinacetat im Gemisch mit Acetat A. Beispiel: Es wurde von 50 g Baumwolle ausgegangen: Der Eisessig-Äther-Rückstand wog 39 g; dieser wurde in etwa 50 ccm Chloroform gelöst und mit 150 ccm Äther gefällt. Die Ausbeute an rohem Dextrinacetat in Form eines weißen, körnigen Pulvers betrug nach dem Trocknen im Exsikkator über konz. Schwefelsäure und Kali 27,5 g. Die Mutterlauge enthält unter anderem die Acetochlor-cellobiose. Weitere Reinigung des Dextrinacetates: 20 g wurden in der eben nötigen Menge Eisessig gelöst und mit Äther erschöpfend gefällt: es fällt noch etwas beigemischtes Acetat A. Der Mutterlaugenrückstand wurde nach dem Trocknen mit warmem Eisessig aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit kaltem Wasser versetzt: Das Dextrinacetat scheidet sich schon verhältnismäßig rein beim Abkühlen als weißes, amorphes, körniges Pulver ab; im Filtrat sind Anteile von geringerer Reinheit enthalten, welche sich durch weiteren Wasserzusatz abscheiden lassen. Nach etwa 14-maligem Umfällen der Hauptfraktion in der beschriebenen Weise war der Schmelzpunkt konstant; man erhielt so schließlich 6,5 g eines schneeweißen, unter dem Mikroskop in regelmäßigen Formen, aber nicht deutlich krystallinisch erscheinenden Präparates; es wurde zur Entfernung der zähe festgehaltenen Essigsäure noch zweimal in Essigester in der Kälte gelöst, auf dem Wasserbade schwach erwärmt und mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das dann beim Abkühlen ausgefallene Präparat wurde im Exsikkator über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Schmpt.: Erweichen bei 250°, dünnflüssige Schmelze bei 260°. Die Schmelze ist völlig farblos, das Präparat chlorfrei. Vor der Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet über KOH.

0,1205 g Subst.: 0,2141 g CO_2, 0,0616 g H_2O. — 0,1116 g Subst.: 0,1989 g CO_2, 0,0585 g H_2O. — 0,1140 g Sbst: 0,2044 g CO_2 [mit feuchtem Sauerstoff[1]) verbrannt].

[1]) Hilpert, B. **46**, 950 (1913).

Digitized by Google

Gef. C 48,47 H 5,73
„ 48,62 „ 6,00
„ 48,92 —

0,2500 g Subst. in 25 ccm Chloroform

$$[\alpha]^{18}_D = -\frac{0{,}11 \times 100}{1 \times 1} = -11{,}0^\circ\ (\pm 2{,}0),$$

$$[\alpha]^{17{\cdot}5}_D = -\frac{0{,}24 \times 100}{2 \times 1} = -12{,}0^\circ\ (\pm 1{,}5).$$

Acetylbestimmung: a) sauer: 0,4250 g Subst.; 39,98 ccm $Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}2053$), 16,05 ccm HCl ($f = 0{,}2137$): 4,72 ccm n Essigsäure = 0,2834 g.

Gef. Essigsäure 66,68.

b) alkalisch: 0,2710 g Subst. werden mit 10 ccm einer methylalkoholischen Lösung von NaOH (Titer = 0,5491) 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, es wird dann mit $^n/_2$-Salzsäure (Titer = 0,5084) zurücktitriert (Phenolphthalein). Nach der Entfärbung wird vom Verseifungsprodukt abfiltriert und das Filtrat nach dem Auswaschen des Filterrückstandes mit Wasser nochmals bis zur bleibenden Farblosigkeit titriert. Diese Vorsichtsmaßregel ist deshalb notwendig, weil das Verseifungsprodukt Alkali zurückhält und dieses erst beim Waschen mit Wasser abgibt[1]). Es wurden im ganzen 4,8 cmm $^n/_2$-HCl verbraucht.

0,2040 g Subst. versetzt mit 10 ccm obiger $^n/_2$-alkoholischer Natriumhydroxydlösung verbrauchten 6,25 ccm der Salzsäurelösung.

0,2432 g Subst. in 10 ccm $^n/_2$-Natriumhydroxydlösung verbrauchten 5,4 ccm der Salzsäurelösung.

Gef. Essigsäure 67,50; 68,10; 67,78.

Im Gegensatz zum Acetat A ist die Substanz in den üblichen organischen Lösungsmitteln erheblich leichter löslich. So wird sie in Chloroform, Pyridin, Eisessig, Aceton und Essigester bereits in der Kälte leicht aufgenommen. Schwerlöslich ist sie in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; in warmem Alkohohl löst sie sich leichter.

Molekulargewichtsbestimmungen wurden in Eisessig, Phenol, Urethan und Naphthalin ausgeführt. Die Messungen in Eisessig zeigen ähnliches Verhalten wie die des Acetates A und sind deshalb zur Auswertung nicht zu verwenden. Die Bestimmungen in den anderen Lösungsmitteln stimmen etwa auf 4—5 3-fach acetylierte $C_6H_{10}O_5$-Reste; diese Lösungen folgen befriedigend dem osmotischen Gesetz.

[1]) Man kann das Nachwaschen mit Wasser auch vermeiden, wenn man die Titration zuletzt langsam ausführt und sich durch mehrstündiges Stehen bis zur dauernden Färbung der Lösung davon überzeugt, daß der Bodenkörper alles Alkali an die Lösung abgegeben hat.

Digitized by Google

Substanz	Eisesssig $K = 39{,}0$	Konzentration %	Δ	Mol.-Gew.
0,0696	15,40	0,45	0,0555	318
0,1141	16,65	0,69	0,0394	678
0,1264	15,40	0,82	0,0365	877
0,1888	15,40	1,23	0,0350	1366
	Phenol $K = 72{,}0$			
0,0620	16,75	0,37	0,0180	1480
0,2500	23,12	1,1	0,0620	1260
0,1300	23,12	0,56	0,0031	1300
0,3517	16,75	2,1	0,0110	1370
	Urethan $K = 50{,}8$ mit Benzil bestimmt			
0,1457	17,05	0,85	0,0029	1500
0,3246	17,05	1,9	0,0063	1540
	Naphthalin $K = 69{,}0$			
0,1673	16,74	1,0	0,0051	1350
0,3832	16,74	2,29	0,0008	1470

Verseiftes „Cellodextrinacetat". Verseifung erfolgt in derselben Weise, wie später bei Acetat A genauer beschrieben, mit methylalkoholischer Natronlauge. Nach dem Trocknen ist die Substanz ein weißes Pulver, welches sich im Schmelzpunktsröhrchen allmählich unter Braun- und Schwarzfärbung zersetzt, ohne zu schmelzen. In Wasser und organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, leicht löslich dagegen in 1 n-Natronlauge, woraus sie durch Säuren wieder gefällt wird. Fehlingsche Lösung wird unter den auf S. 53 gegebenen Bedingungen stark reduziert. Versetzt man die alkalische Lösung mit Jodkali und säuert schwach an, so tritt im Gegensatz zu Cellulose A keine Anfärbung des sich abscheidenden Dextrines ein. In seinen Eigenschaften steht es also zwischen den echten Zuckern und der Cellulose; gemeinsam mit der letzteren ist die Unlöslichkeit in Wasser, die Leichtlöslichkeit in Natronlauge, auch in Schweizerlösung, gemeinsam mit den Zuckern das Verhalten gegen Fehling und die Indifferenz gegen Jod.

Digitized by Google

c) *Verhalten des verseiften Dextrinacetates gegen Acetylbromid-Bromwasserstoffsäure*: 2,5 g reines Acetat wurden mit 23 g Acetylbromid und 1,6 g Bromwasserstoff 5 Tage bei 3—6° im abgeschmolzenen Gefäß belassen. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum bei Zimmertemperatur, am besten mit durch Aceton-Kohlensäure gekühlter Vorlage, abgedunstet, der möglichst bromwasserstoffreie Rückstand mit Chloroform aufgenommen und bis zur Trübung mit Äther versetzt. Bei Eiskühlung schieden sich 0,4 g Acetobromcellobiose ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzp. 182—183° zeigte. Mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure wurde das Dextrin in Cellobiose-Octacetat übergeführt. Schmelzp. 228° (Mischprobe).

2. *Acetochlor-cellobiose*: Bei Ansätzen, welche, wie der oben als Beispiel angeführte, lange gestanden haben, scheidet sich in den Mutterlaugen der Chloroform-Äther-Fällung, sofern mit Äther nicht erschöpfend ausgefällt war, die Acetochlor-cellobiose vom Schmelzp. 192° in Nadeln mit wechselnder Ausbeute, manchmal ziemlich reichlich, aus. Für dieses Schwanken sind die Gründe noch nicht aufgeklärt; wir sind mit dem Studium der Erscheinung beschäftigt und weisen an dieser Stelle nur kurz darauf hin, daß bei der Beurteilung dieser Reaktionen in erster Linie die Ergebnisse zu berücksichtigen sind, welche die Einwirkung von Acetylbromid-Bromwasserstoffsäure auf Acetat A gezeitigt hat (S. 94 ff.).

b) *Präparative Darstellung von Acetat A*[1]):

54 g lufttrockene Baumwolle (entfettet Kahlbaum) — Feuchtigkeitsgehalt 4—6 Proc. — werden in einer Druckflasche (Sektflasche mit eingeschliffenem Hahn und druckfestem Verschluß, ähnlich der Hydrierflasche nach Skita) mit 600 g Acetylchlorid „Kahlbaum“ übergossen; die Flasche wird dann verschlossen und bei 17—20° auf der Maschine kräftig geschüttelt. Durch starkes Durchschütteln mit der Hand hilft man zweckmäßig von Zeit zu Zeit nach. Schon nach 3—4 Stunden beginnt der Zerfall, es tritt Verbreiung ein, und nach etwa 8 Tagen ist alles bis auf wenige Fäserchen zu einer Flüssigkeit von mäßiger Viscosität gelöst. Sobald Lösung erfolgt ist, was

[1]) Für die Darstellung mehrerer Kilo Acetat A danken wir den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.

Digitized by Google

unter Umständen auch schon nach 4 Tagen der Fall sein kann, wird aufgearbeitet; bei weiterem Stehen wird die Lösung dünnflüssig unter Bildung der unter a) 1. beschriebenen, reduzierenden Nebenprodukte. In der Flasche herrscht starker Salzsäuredruck; man öffnet deshalb den Hahn erst, nachdem die Mischung auf 0° abgekühlt ist und läßt unter allmähligem Erwärmen auf Zimmertemperatur die Hauptmenge der Salzsäure entweichen. Die Lösung ist graubraun gefärbt; dunkel braungelbe Färbung deutet auf vorgeschrittene Zersetzung. Mit wenig Chloroform wird in einen Kolben gespült und im Vakuum das Lösungsmittel abgedunstet; zur Vertreibung der festhaftenden Salzsäure wird im Kolben mit wenig Chloroform aufgenommen und nochmals zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand bildet einen spröden Kuchen, welcher, am besten in der Kugelmühle, zerkleinert und im Vakuum bei etwa 80° über Kali von den letzten Säureresten befreit wird. Das Rohprodukt enthält (nach Extraktion mit Äther zur Entfernung etwaiger noch anhaftender Spuren von Acetylchlorid und Salzsäure) ungefähr 1 Proc. Halogen. Ausbeute etwa 88 g (92 Proc. d. Th.).

Zur Reinigung wird in warmem Eisessig (5 g auf 100 ccm Lösungsmittel) gelöst und die durch äußerst feine Fäserchen getrübte Lösung durch ein Hartfilter Nr. 602 von Schleicher und Schüll, das auf dem Boden einer geräumigen Nutsche liegend, mit einer mäßig dicken Schicht in Eisessig aufgeschlämmter Kieselgur bedeckt wurde, filtriert. Sobald die Lösung nur noch langsam durchläuft, kann man den Vorgang durch vorsichtiges Abkratzen der obersten Schicht der Kieselgur wieder beschleunigen. Das Filtrat ist gelb gefärbt und klar, es zeigt jedoch in dickerer Schicht kolloide Trübung und Tyndallphänomen. Die Lösung wird nun auf dem Wasserbade schwach erwärmt und mit der doppelten Menge (des angewandten Eisessigs) Äther versetzt. Der weiße Niederschlag zeigt körnige Struktur, die Mutterlauge ist hellgelb. Nach dem ersten Abnutschen wird der Niederschlag in einer geräumigen Reibschale mit einer Mischung von 3 Raumteilen Äther und 1 Raumteil Eisessig verrieben und wieder abgenutscht; dies wird so lange wiederholt, bis das Filtrat farblos abläuft, danach mit Äther allein bis zur Verdrängung der Hauptmenge des Eisessigs ebenso verfahren und zuletzt im Soxhlet mit Äther erschöpfend extra-

Digitized by Google

hiert. Nach dem Trocknen bildet das reine Acetat A ein ganz schwach gelbliches, oft auch ganz farbloses, Pulver. Ausbeute etwa 58 g (60 Proc. d. Th.), oft ohne erkennbaren Grund schwankend. Man kann das Präparat durch Umfällen aus Chloroform-Äther und Eisessig-Äther noch weiteren Reinigungsoperationen unterziehen, ohne daß es, sofern die Reaktion unter Einhaltung der oben gegebenen Bedingungen verlaufen ist, seine Eigenschaften hierbei noch wesentlich ändert. Die schwach gelbe Färbung, welche es in Lösung meist zeigt, rührt von ganz geringen unwesentlichen Verunreinigungen her, welche durch Adsorption bei jeder Fällung mitgerissen, sich nicht völlig entfernen lassen, sondern durch richtige Wahl der Reaktionsbedingungen in ihrer Entstehung von vornherein beschränkt werden müssen. Ihre Entfernung gelingt gänzlich erst nach Verseifung des Acetates, wie unten mitgeteilt wird.

c) *Eigenschaften:* Schmelzp. bei 270—275° Zersetzung unter Braunfärbung und starkem Aufschäumen. Löslich in Chloroform, Eisessig leicht, Aceton, Essigester teilweise. Unlöslich in kaltem und heißem Alkohol und Äther. Die Lösung, besonders in Chloroform, erfolgt unter deutlicher Quellung, welche jedoch an Intensität wesentlich hinter der bei schwerlöslicher Acetylcellulose (nach Ost) beobachteten zurückbleibt.

0,1187 g Subst.: 0,2150 g CO_2, 0,0610 g H_2O. — 0,1126 g Subst.: 0,2045 g CO_2, 0,0572 g H_2O. — 0,1161 g Subst.: 0,2108 g CO_2, 0,0610 g H_2O. — 0,1286 g Subst.: 0,2324 g CO_2, 0,0663 g H_2O. — 0,1262 g Subst.: 0,2290 g CO_2 g, 0,0654 g H_2O.

$(C_6H_7O_2)(OCOCH_3)_3$ (288,14) Ber. C 49,98 H 5,60
Gef. C 49,30 49,55 49,54 49,30 49,31 H 5,75 5,68 5,88 5,77 5,79.

0,2101 g Subst.: 0,0045 g AgCl. — 0,2208 g Subst.: 0,0043 g AgCl. — 0,2926 g Subst.: 0,0008 g Asche. — 0,2127 g Subst.: 0,0005 g Asche.
Gef. Cl 0,53 0,48 Asche 0,27 0,24.

Acetylbestimmung: Die Bestimmung des Acetylgehaltes durch alkalische Verseifung ergab, auch in der von Knoevenagel und König[1]) angegebenen Ausführung, Werte, die stets etwa 2 Proc. zu hoch lagen und deshalb unbrauchbar waren. Die saure Verseifung mit nachfolgender Wasserdampfdestillation nach Ost und Katayama[2]) andererseits gewährleistet bei dem hohen mittleren Fehler von ± 1 Proc. keine ausreichende Genauig-

[1]) Knoevenagel und König, Cellulosechemie **3**, 119 (1922).

[2]) Ost und Katayama, Z. Ang. **25**, 1469 (1912); vgl. Schliemann, A. **378**, 379 (1910); Madsen, Diss. Hannover 1917, S. 30ff.

Digitized by Google

keit, um kleinere Unterschiede der Acetylgehalte, deren Feststellung zur Kennzeichnung der Präparate wichtig ist, zu erkennen. Die Unsicherheit der sauren Verseifung nach Ost und Katayama liegt in der dauernden Bildung saurer Zersetzungsprodukte während der Wasserdampfdestillation; durch Acetylbestimmung von Cellobiose-Octacetat kann man freilich die Bedingungen, unter welchen richtige Werte erhalten werden, festlegen und dadurch auch die Fehlergrenzen einengen. Unangenehm bleibt jedoch die Titration der großen Flüssigkeitsmengen, verlustreich das Arbeiten mit verhältnismäßig viel Substanz. Die Methode von Wenzel[1]) bietet demgegenüber Vorteile, wenn die Verseifung so geleitet wird, daß die Bildung

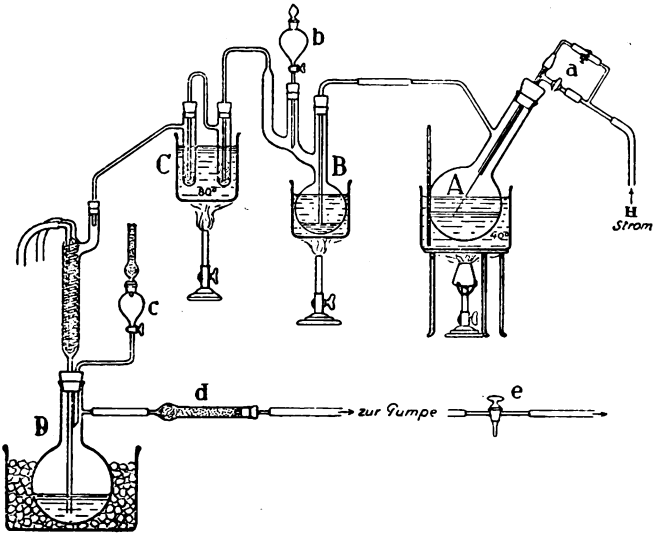


Fig. 11.

von schwefliger Säure vermieden bleibt; als vorteilhaft erwies es sich, auch im Vakuum im Wasserdampfstrom zu destillieren. Die Bestimmung nach der kombinierten Methode wird in der *abgebildeten Apparatur* (Fig. 11) ausgeführt.

Diese besteht aus dem Wasserdampfentwickler *A* (mit schwach alkalischem Wasser gefüllt), dem Destillierkolben *B* (300 ccm), dem mit etwas Glaswolle beschickten Dampfreiniger *C* und dem Kühler mit Vorlage *D*. Nach *A* wird Wasserstoff eingeleitet; die Vorrichtung *a* gestattet, diesen nach Bedarf durch die Capillare (während der Destillation) oder durch das weite Rohr (zum Verdrängen der Luft) zu leiten. Durch den Tropf-

[1]) M. 18, 659 (1897).

Digitized by Google

trichter *b* wird der Destillierkolben beschickt, durch *c* die Vorlage. Zwischen *D* und der Pumpe liegen ein Natronkalkrohr *d* und der Dreiweghahn *e*. Alle Gummiverbindungen werden vor Füllung des Apparates hergestellt, dabei sorgfältig auf Dichtuug achten! Die Dichtigkeitsprobe darf nach völligem Evakuieren mindestens 5 Minuten lang keinen Blasendurchtritt in der Vorlage zeigen. Zum Spülen und Verdünnen wird nur sorgfältig im kohlesäurefreien Luftstrom ausgekochtes Wasser verwendet.

Ausführung der Bestimmung: Im Wägegläschen werden 0,5—0,7 g Substanz mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 1) unter Durchmischen mit einem kleinen Glasstabe (im Glase verbleibend) zusammengegeben. Nach 12-stündigem Stehen bei etwa 25° wird die hellgelbe Lösung mit möglichst wenig Wasser in den Kolben *B* gespült (Tropftrichter *b* dabei abnehmen) und die Verseifung durch $^1/_4$-stündiges Erwärmen im siedenden Wasserbad unter Durchleiten von Wasserstoff vervollständigt. Dann wird *B* gekühlt, währenddessen werden durch Tropftrichter *b* 20 ccm Phosphatlösung[1]) zugegeben. Die Vorlage *D* wird mit 50 ccm $^n/_5$-Barytlauge und so viel Wasser beschickt, daß der Kühler eintaucht. Schließlich wird evakuiert und die Bäder für *A* und *C* auf 40° bzw. 80° gehalten. Durch langsames Anwärmen des Bades unter *B* destilliert man nun unter allmählichem Eindunsten mit solcher Geschwindigkeit, daß in der mit Eis gekühlten Vorlage *D* kein Spritzen eintritt. Nach Eintrocknen des Kolbeninhalts wird im Dampfstrom 10 Minuten auf 100° gehalten, bis die trockene Kruste in *B* abzuspringen beginnt. Dann kühlt man *B* mit kaltem Wasser, führt etwa 50 ccm Wasser durch *b* ein und wiederholt das Eindunsten und Trocknen im Dampfstrom; schließlich wird die Operation noch einmal wiederholt, im Ganzen also dreimal zur Trockne eingedunstet; dann wird die Saugleitung abgestellt, Wasserstoff eingelassen und der Inhalt der Vorlage *D* mit $^n/_5$-Salzsäure titriert.

Bei einem unmittelbar anschließenden Kontrollversuch unter Vorlage neuer Barytlauge darf sich der Titer der Barytlauge nicht mehr bzw. nur noch unwesentlich (siehe die Belege) ändern. Unter den angegebenen Bedingungen treten weder schweflige Säure, noch flüchtige organische Säuren auf, die bei der gewöhnlichen Dampfdestillation leicht aus dem Kohlenhydrat entstehen. Aus diesem Grunde fällt bei unserer Arbeitsweise die Anbringung von Korrekturen fort. Versuche mit Octacetylcellobiose und Acetylcellulose (Ost) ergaben, daß die angegebenen Bedingungen zum völligen Übertreiben der Essigsäure ausreichen.

---

[1]) Bestehend aus 1170 g sek. Natriumphosphat und 150 g 84-proc. wäßriger Phosphorsäure, auf 900 ccm mit Wasser aufgefüllt. Das nach Wenzel bereitete Gemisch bleibt nach dem Eindunsten sirupös und hält dann leicht etwas Essigsäure zurück.

Digitized by Google

Belege[1]): *Octacetylcellobiose*: 0,7282 g Subst.; 50,27 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 6,75 ccm HCl (f = 0,2138): 8,601 ccm n-Essigsäure = 0,5163 g. — Kontrolle: 40,00 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 37,30 ccm HCl (f = 0,2138): 0,016 ccm n-Essigsäure = 0,0010 g. — 0,7414 g Subst.; 50,33 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 6,00 ccm HCl (f = 0,2138): 8,773 ccm n-Essigsäure = 0,5267 g. — Kontrolle: 40,32 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 37,68 ccm HCl (f = 0,2138): 0,00 ccm n-Essigsäure.

$(C_{12}H_{14}O_3)(OCOCH_3)_8$ (678,24)

Ber.	CH_3COOH	70,80			
Gef.	„	70,90	71,03	Kontrolle 0,14	0,00.

Acetylcellulose (*Ost*): 0,6981 g Subst.; 69,70 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1986), 31,02 ccm HCl (f = 0,2121): 7,262 ccm n-Essigsäure = 0,4359 g. — Kontrolle: 39,95 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1986), 37,40 ccm HCl (f = 0,2121): 0,00 ccm n-Essigsäure. — 0,7423 g Subst.; 51,45 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 11,90 ccm HCl (f = 0,2138): 7,735 ccm n-Essigsäure = 0,4643 g.

$(C_6H_7O_2)(OCOCH_3)_3$ (288,14)

Ber.	CH_3COOH	62,50		
Gef.	„	62,45	62,55	Kontrolle 0,00.

Acetat A: 0,6705 g Subst.; 50,37 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 15,56 ccm HCl (f = 0,2121): 6,765 ccm n-Essigsäure = 0,4061 g. — 0,6560 g Subst.; 50,60 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 16,55 ccm HCl (f = 0,2121): 6,601 ccm n-Essigsäure = 0,3963 g. — Kontrolle: 41,15 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 38,72 ccm HCl (f = 0,2121): 0,01 ccm n-Essigsäure = 0,0006 g. — 0,6869 g Subst.; 48,25 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 12,75 ccm HCl (0,2121): 6,937 ccm n-Essigsäure = 0,4164 g.

$(C_6H_7O_2)(OCOCH_3)_3$ (288,14)

Ber.	CH_3COOH	62,50			
Gef.	„	60,57	60,40	60,62	Kontrolle 0,12.

Den *Drehwert* des Acetates A in Eisessig haben wir bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt, wobei gleichzeitig auch das Alter der Lösungen berücksichtigt wurde. Aus der nachfolgenden Messungsreihe läßt sich deutlich erkennen, daß in sehr geringen Konzentrationen der spezifische Drehwert beim Übergang zu höheren Konzentrationen relativ stark fällt. Eine Abhängigkeit vom Alter der Lösungen haben wir nicht beobachtet.

---

[1]) Von einer größeren Anzahl stimmender Analysen geben wir wegen Raummangels nur wenige wieder.

Digitized by Google

g angew. Subst.	ccm Eis-essig	Konzen-tration in Proz.	dm	Alter der Lösung	α	$[\alpha]_D$	t
0,0500	50	0,1	4	5 h	+0,03°	7,5°	18°
				24	0,02°	5,0°	
				48	0,03°	7,5°	
0,1000	100	0,1	4	5	0,02°	5,0°	18—19°
0,1000	50	0,2	4	5	+0,04°	5,0°	18°
				20	0,06°	7,5°	
				24	0,06°	7,5°	
				32	0,06°	7,5°	
				4 Tage	0,06°	6,3°	
0,1000	50	0,2	4	3 h	+0,06°	7,5°	18°
				6 Tage	0,07°	8,8°	
0,1500	50	0,3	4	5 h	+0,09°	7,5°	18°
				24	0,08°	6,6°	
				3 Tage	0,08°	6,6°	
0,1500	50	0,3	4	5 h	+0,08°	6,6°	18°
0,2000	50	0,4	2	24	+0,04°	5,0°	18°
				24	0,05°	6,2°	
				24	0,07°	4,4°	
0,3000	50	0,6	4	24	+0,13°	5,4°	18°
				2 Tage	0,12°	5,0°	
0,5000	50	1	2	4 „	+0,09°	4,50°	18°
0,7500	25	3	2	3 „	+0,29°	4,83°	17°
1,5000	25	6	1	4 „	+0,29°	4,83°	19°

Zusammengefaßt ergibt sich unter Berücksichtigung der Fehlergrenze folgendes Bild:

Konzentration in Proc.	$[\alpha]_D$	Fehlergrenze
(0,1	6,7°	±2,5°)
0,2	7,5°	±1,25°
0,3	6,8°	±1,25°
0,4	5,0°	±0,94°
0,6	5,20°	±0,64°
1	4,50°	±0,08°
3	4,83°	±0,03°
6	4,83°	±0,03°

Digitized by Google

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß in den Konzentrationsgrenzen von 0,2—0,3 Proc. gegenüber denen von etwa 0,6—6 Proc. eine deutliche, wenn auch wegen des niedrigen Drehvermögens geringfügig erscheinende Abhängigkeit der spezifischen Drehwerte von der Konzentration herrscht.

Es ist möglich, daß die Abhängigkeit des Drehwertes in Eisessig von der Konzentration auf Molekülassoziation beruht. Acetat A verhält sich also ähnlich wie Tanninpräparate, für die Navassart[1]) mit steigender Konzentration fallendes spezifisches Drehvermögen beobachtet hat. Navassart deutet das Verhalten des Tannins durch Molekülassoziation.

Der Drehwert in Chloroform zeigt keine Abhängigkeit von der Konzentration.[2])

1000 g	Subst.	50 ccm	$CHCl_3$	d. i. Lösungskonzentration	0,2 Proc.	4 dm	$\alpha = -0{,}12$	$[\alpha]_D = -15{,}0$ $t = 18°$
1500 g	„	50 „	„	„	0,3 „	4 „	$\alpha = -0{,}17$	$[\alpha]_D = -14{,}2$ $t = 18°$
2500 g	„	50 „	„	„	0,5 „	4 „	$\alpha = -0{,}29$	$[\alpha]_D = -14{,}5$ $t = 19°$
2500 g	„	25 „	„	„	5 „	2 „	$\alpha = -1{,}50$	$[\alpha]_D = -15{,}0$ $t = 19°$

Molekulargewichtsbestimmungen. Die Lösungen in Eisessig zeigen, wie oben auseinandergesetzt wurde, eine Anomalie, welche einigermaßen befriedigend nur durch die Annahme erklärt werden kann, daß das Acetat auch nach dem Trocknen noch geringe Mengen von Wasser enthält. Die angeführten Analysen sprechen nicht hiergegen; denn das Mittel der C-Bestimmungen liegt 0,58 Proc. unter, das der H-Bestimmungen 0,18 Proc. über dem theoretischen Wert.

Um äußere Einflüsse möglichst auszuschalten, wurde in bekannter Weise[3]) die Badtemperatur sorgfältig so reguliert, daß die Konvergenztemperatur nur 0,2—0,3° unterhalb des Gefrierpunktes der Lösung lag; um die nötige Eismenge zur Abscheidung zu bringen, wurde in einem Kühlbade ungefähr 0,5° unterkühlt, geimpft und sodann im temperierten Ausgleichbade die Ablesung vorgenommen. Endlich wurde in der Regel für jede Konzentration das Mittel aus sechs Ablesungen genommen. Trotzdem ist die Reproduzierbarkeit der Messungen nur in den niederen Konzentrationen, wo die kolloide Natur der Lösungen zurücktritt, befriedigend. Für die Bestimmungen in Phenol gilt bezüglich der Methodik das eben Ausgeführte; die Werte schwanken hier schon bei verschiedenen, ihrer Herkunft und

[1]) Koll. Beihefte 5, 322 (1913).

[2]) Das gemessene Präparat hat einen etwas niedrigeren Drehwert als das reinste Acetat A.

[3]) Vgl. S. 55, Anm. 1.

Digitized by Google

sonstigen Verhalten nach völlig gleichen Präparaten; auch hier scheint das kolloide Verhalten von entscheidendem Einfluß zu sein, was verständlich ist, da die untersuchten Lösungen von wesentlich höherer Konzentration als bei den Messungen in Eisessig waren (vgl. S. 55 u. 58).

Substanz g	Eisessig $K = 39{,}0$	Konzentration Proc.	Δ	Mol.-Gew.
0,0066	21,70	0,0304	0,018	65,9
0,0114	21,15	0,0539	0,021	100
0,0109	20,00	0,0545	0,024	88,6
0,0117	20,02	0,0584	0,009	254
0,0125	21,20	0,0590	0,021	110
0,0135	20,06	0,0673	0,016	164
0,0203	20,07	0,1011	0,016	247
0,0208	20,00	0,1040	0,020	203
0,0274	20,30	0,1350	0,020	263
0,0295	20,03	0,1473	0,022	261
0,0296	20,00	0,1480	0,022	262
0,0320	20,00	0,1600	0,033	189
0,0404	20,03	0,2017	0,022	358
0,0491	20,00	0,2455	0,021	456
0,0502	20,00	0,2510	0,019	515
0,0592	20,00	0,2960	0,020	577
0,0574	20,05	0,2863	0,018	622
0,0692	20,00	0,3460	0,018	750
0,0700	20,00	0,3500	0,024	569
0,0803	20,00	0,4015	0,021	746
0,0805	20,02	0,4019	0,022	713
0,0990	20,00	0,4950	0,027	715
0,1000	20,00	0,5000	0,033	591
0,1194	20,00	0,5970	0,033	706
0,1194	20,00	0,5970	0,030	776

d) *Verseifung von Acetat A*: Zur präparativen Verseifung eignet sich am besten methylalkoholische Natronlauge. 40 g Acetat werden mit 500 ccm n-methylalkoholischer Natronlauge 48 Stunden stehen gelassen, die Lauge wird dann zur Wiedergewinnung des Methylalkohols nicht mit wäßriger Säure verdünnt, sondern zunächst abfiltriert, der Niederschlag mit Wasser übergossen, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und zur Zersetzung der Natriumhydroxydverbindung auf dem Wasserbad erwärmt; dann wird abfiltriert und getrocknet. Das so erhaltene rohe Verseifungsprodukt enthält meist noch geringe

Digitized by Google

Mengen von Verunreinigungen, welche teilweise Fehlingsche Lösung reduzieren, sich aber hauptsächlich durch die gelbe Farbe der Lösung in Natronlauge zu erkennen geben. Zu ihrer Entfernung wird das Verseifungsprodukt A in doppelt normaler Natronlauge gelöst; eine nunmehrige Ausfällung mit Säuren hat jedoch nicht den gewünschten Erfolg, indem auch die Verunreinigungen ziemlich vollständig wieder mitgerissen werden. Dagegen führt das Einleiten von gasförmigem Ammoniak zum Ziel, indem nach Sättigung der Lösung bei 0° ein rein weißes Pulver ausfällt, während alle Verunreinigungen in der gelb gefärbten Mutterlauge bleiben. Der weiße Niederschlag stellt höchstwahrscheinlich die Natriumverbindung des Verseifungsproduktes dar, welche unten (S. 139) beschrieben wird. Der schön absitzende Niederschlag wird eiskalt abzentrifugiert und mit verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser ausgewaschen. Hierbei geht er zu einem erheblichen Teile wieder in Lösung, was ebenfalls darauf hindeutet, daß die Natriumverbindung vorliegt. Man läßt die Waschwässer getrennt von der Mutterlauge stehen; während diese auch auf Säurezusatz keine Fällung mehr liefert, scheidet sich beim Stehen der verdünnten Waschwässer die Cellulose A, soweit sie als Natriumverbindung in Lösung gegangen war, allmählich als Gel ab, welches sich nach Elektrolytzusatz, am besten mit wenigen Tropfen Essigsäure, leicht abzentrifugieren läßt. Der gesamte Niederschlag wird nun bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und sodann getrocknet. Er ist ein rein weißes Pulver, unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, dagegen leicht löslich in 2n-Natronlauge und in konzentrierten Säuren, z. B. konz. wäßriger Salzsäure; ein Schmelzpunkt ist nicht vorhanden, vielmehr tritt oberhalb 120° allmählich Braunfärbung ein, schließlich Verkohlung.

Analysen: 0,1304 g Subst.: 0,2114 g CO_2, 0,0725 g H_2O, 0,0000 g Asche.
0,1136 g „ : 0,1860 g „ , 0,0643 g „ , 0,0000 g „

$C_6H_{10}O_5$ (162,08)	Ber. C 44,42		H 6,22
	Gef. „ 44,23	44,65	„ 6,22 6,33.

e) *Bestimmung der Ausbeute an Acetat A*: Zu diesem Zwecke wurde ein Versuch (Nr. 47, Tabelle S. 72) wie üblich angesetzt bei der Aufarbeitung jedoch, nach Aufteilung in drei Teile, aus wesentlich konzentrierterer Lösung gefällt, um die Verluste,

Digitized by Google

Säurekonzentration, Temperatur und Zeit in ihrer gegen-

Versuch Nr.	Baumwolle		Acetylchlorid	Zusätze			Temp.	Dauer	
	g	Proc. H_2O	g	HCl	$CH_3 \cdot COOH$	Acetanhydrid		bis Beginn der Lösungen	Gesamtdauer
5	10	0	80	—	—	—	ca. 20°	—	23d
12	10	0	73	—	—	—	„ 20°	14d	20d [1]
11	10	0	88	bei −15° gesättigt	—	—	„ 20°	24h	11d
34	72,1	0	550	bei −20° gesättigt	—	—	18—20°	48h	13d
39	75,5	0	600	50 ccm Acetylchlorid bei −20° gesättigt	—	—	18—20°	15d	18d
46	5	0	50	—	0,5	—	18—20°	5d	20d
44	5	0	50	—	5,5	—	18—20°	24h	8d
45	5	0	25	—	25	—	18—20°	3d	7d
29	54	4,6	600	—	—	—	17—20°	12h	4d
30—33	300	5	2400	—	—	—	17—19°	12h	3,5d
47	25	5,2	200	—	—	—	18—20°	12h	3d
50	10	5,1	100	—	—	1,0	18—20°	2d	7d
49	10	5,1	100	—	—	11,0	20—35°	19d	21d
48	10	5,1	100	—	—	50	20—50°	24d	29d
51	10	5,9	100	—	—	—	24—27°	3h [2]	6d

welche die bei der Herstellung ganz reiner Präparate notwendige Fällung aus verdünnteren Lösungen bedingt, einzuschränken. Die Ausbeuten betrugen 90,5, 88,6 89,7 Proc. d. Th., Schmelzp. 267° bei allen drei Präparaten, was die Reinheit derselben be-

[1]) Blieb aus besonderen Gründen 3 Monate stehen.

[2]) Nach 3 Tagen war schon völlige Lösung eingetreten.

Digitized by Google

seitigen Beeinflussung des Verlaufes der Acetylierung.

Rohprodukt				Acetat A.					
Ausbeute		Zers.-Punkt	Proc. Cl	Ausbeute		Zers.-Punkt	Proc. Cl	Proc. $CH_3 \cdot COOH$	$[\alpha]_D$ in $CHCl_3$
g	Proc. d. Th.			g	Proc. d. Th.				
19	109 [1])	—	—	13,3	74,8	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	109 [1])	—	—	5,2	29,3	220°	1,33	—	—
127,7	99,6	—	—	40,5	31,6	—	1,06	—	—
143,5	107 [1])	—	—	34,3	25,6	240°	1,04	—	−13,70°
8,8	98,9	245°	0,90	7,6	85,4	272°	0,72	59,84	−13,30°
8,3	93,2	230°	0,51	7,5	83,9	276°	0,93	62,70	−16,49°
9,1	102	245°	0,58	7,7	87,4	276°	0,45	61,49	−16,60°
88	96,1	265°	1,01	57,9	63,2	270°	—	—	—
480	94,7	—	—	317	62,6	278°	0,05	—	—
41,5	98,2	235°	1,1	—	—	—	—	—	—
hiervon I. 10,24				9,00	90,5	267°			
hiervon II. 10,00				9,05	88,6	267°	0,24	60,99	−16,50°
hiervon III. 10,09				9,05	89,7	267°			
16,6	98,4	250°	0,74	14,0	82,5	275°	0,57	60,03	−14,25°
16,7	98,9	238°	0,61	8,71	51,5	265°	0,18	62,64	−17,78°
—	—	—	—	10,3	60,7	279°	0,22	60,97	—
17,1	102	215°	1,31	—	—	250°	0,36	61,54	−10,47°

weist; der Schmelzpunkt des Rohproduktes vor der Umfällung betrug 255°. Ebenfalls hohe Ausbeuten wurden mit trockener Baumwolle bei Zusatz von Eisessig (Versuche 44, 45 und 46) erhalten, nämlich 83,9, 87,4 und 85,4 Proc. d. Th., Schmelzp. 276°.

[1]) Noch acetylchloridhaltig.

Digitized by Google

f) *Wirkung der Einflüsse von Säurekonzentration, Temperatur und Zeit auf den Ablauf der Acetylierung mit Acetylchlorid-Salzsäure:* Die vorstehende Tabelle S. 72 gibt eine Zusammenstellung der Versuche, welche zur Aufklärung der in der Überschrift genannten Einflüsse unternommen wurden. Zu ihrer Erläuterung sei hervorgehoben, daß bei Zufuhr von trockener Salzsäure zu den wasserfreien Ansätzen zwar baldiger Angriff der Baumwolle erfolgt, daß dabei jedoch der Halogengehalt des Acetates A ansteigt, wonach es nicht mehr möglich ist, durch Umfällung unter eine Grenze von etwa 1 Proc. Cl zu gelangen. Die Anwesenheit von Eisessig, welche auch schon von anderer Seite[1]) in einem ähnlichen Falle als wesentlich für die Einleitung der Reaktion erkannt wurde, ist dies auch für den von uns gewünschten Reaktionsverlauf; dies ergibt sich klar aus den Ergebnissen der Ansätze mit feuchter Baumwolle, eine Erfahrung, welche übrigens auch in der Patentliteratur[2]) niedergelegt ist. Auch Zusatz von viel Eisessig wirkt, wie die Versuche 44, 45 und 46 beweisen, nur beschleunigend auf die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges, verschlechtert dagegen keineswegs die Qualität der Präparate und liefert mit die höchsten Ausbeuten, welche bis jetzt erhalten wurden. Die Nutzanwendung dieser Erfahrung auf weitere Versuche ist beabsichtigt. Die entgegengesetzte Wirkung hat der Zusatz von Essigsäureanhydrid aus den im theoretischen Teil angeführten Gründen; die Reaktion wird schon durch geringe Zusätze stark verlangsamt, bei Zufügung von 50 Proc. Anhydrid findet bei gewöhnlicher Temperatur schon überhaupt keine Einwirkung mehr statt, Erhitzen auf 45—50° erweist sich als notwendig, das erhaltene Produkt liefert stark viscose Lösungen, gibt auch schon recht elastische Films, sein Verseifungsprodukt ist nur zu 87 Proc. in 2n-Natronlauge löslich; es liegt also eine Substanz vor, welche zwischen schwerlöslicher Acetylcellulose (Ost) und dem leichtlöslichen Acetat A steht; eine gewisse Ähnlichkeit mit dem „Cellit" der Technik ist auffallend, wenngleich dessen große Löslichkeit noch nicht erreicht ist.

---

[1]) Karrer, Helv. chim. acta **4**, 268 (1921).
[2]) D. R. P. 184201, Kl. 12o; B. A. S. F.

Digitized by Google

g) *Versuche mit Acetylcellulose nach Ost:* Diese Acetylcellulose ist unter bestimmten, in anderem Zusammenhang zu erörternden Bedingungen hergestellt, nur in Chloroform, nicht dagegen in Eisessig und auch nicht in Aceton und Essigester löslich.

Analysen: 0,1313 g Subst.: 0,2398 g CO_2, 0,0643 g H_2O.
0,1263 g „ : 0,2307 g „ , 0,0634 g „ .

0,5682 g Subst.; 40,55 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,2396); 17,48 ccm HCl (f = 0,2173): 5,920 ccm n-Essigsäure = 0,3554 g. — Kontrolle: 20,10 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,2396); 22,07 ccm HCl (f = 0,2173): 0,02 ccm n-Essigsäure = 0,0012 g. 0,6981 g Subst.; 69,70 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998); 31,02 ccm HCl (f = 0,2121): 7,262 ccm n-Essigsäure = 0,4359 g. — Kontrolle: 39,95 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1986); 37,40 ccm HCl (f = 2121): 0,00 ccm n-Essigsäure.

$(C_6H_7O_2)(OCOCH_3)_3$ (288,14)					
Ber. C 49,98		H 5,60		CH_3COOH 62,50	
Gef. „ 49,83	49,83	„ 5,49	5,61	„ 62,55	(Kontr.: 0,22)
				„ 62,45	(„ : 0,00).

Um die Wirkung von Säure zu studieren, wurden in 3 Ansätzen jedesmal 1 g Acetylcellulose in 10 ccm Eisessig zur Quellung gebracht und sodann 1, 5 und 10 Proc. Schwefelsäure, berechnet auf den angewandten Eisessig, zugegeben. Nach viertägigem Stehen bei Zimmertemperatur war im ersten Falle fast keine, im zweiten unter Gelbfärbung teilweise und im dritten unter Braunfärbung völlige Lösung eingetreten. Nun wurde mit Äther gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die Eigenschaften der Produkte ergeben sich aus der folgenden Tabelle. Bezüglich des Reduktionsvermögens vgl. S. 51 u. 53; Drehung in Kupferlösung S. 136.

Analysen von Präparat 3: a) Acetat:

0,6206 g Subst.; 50,15 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998); 18,86 ccm HCl (f = 0,2121): 6,021 ccm n-Essigsäure = 0,3614 g. — Kontrolle: 40,70 ccm $Ba(OH)_2$ (f = 0,1998), 38,20 ccm HCl (f = 0,2121): 0,032 ccm n-Essigsäure = 0,0019 g.

$(C_6H_7O_2)(OCOCH_3)_3$ (288,14)	Ber. CH_3COOH	62,50
	Gef. „	58,24 (Kontr. 0,31).

b) Verseifungsprodukt:

0,1248 g Subst.: 0,2052 g CO_2, 0,0702 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$ (162,08)	Ber. C 44,42	H 6,22
	Gef. „ 44,84	„ 6,29

Digitized by Google

Die Einwirkung von Schwefelsäure in Eisessig verursacht demnach zwar eine schwache Verseifung, dagegen keine wesentliche Hydrolyse, wie sich aus dem Drehwert des Verseifungsproduktes 3 in Kupferoxydammoniak erkennen läßt.

C. Wilhelm Weltzien: Die Methylierung der Cellulose A.

Bekanntlich haben unabhängig voneinander O. Leuchs[1]), Lilienfeld[2]), sowie Denham und Woodhouse[3]) die Alkylierungsfähigkeit der Cellulose zuerst nachgewiesen; Lilienfeld hat in seiner ausführlichen Patentschrift auch Versuche mitgeteilt, welche sich auf teilweise abgebaute Cellulosen beziehen. Weiterhin haben Knoevenagel und Busch[4]) sowie zuletzt Heuser und v. Neuenstein[5]) über Methylierungsversuche an Hydrocellulose berichtet.

Die Methylierung der Cellulose hat von zwei Gesichtspunkten aus Bedeutung: einerseits werden hierbei lösliche Derivate erhalten, welche die Möglichkeit von Molekulargewichtsbestimmungen erwarten lassen; andererseits gestattet die Hydrolyse einer vollständig methylierten Cellulose Einblick in die Konstitution. Durch die letzthin erschienene Arbeit von Irvine[6]) ist die Möglichkeit der völligen Methylierung der Cellulose geklärt und gezeigt worden, daß bei der Hydrolyse der Trimethylcellulose als einziger Zucker die 2,3,6-Trimethylglucose entsteht. Es sind bis jetzt jedoch keine Versuche bekannt geworden, die einwandfrei beweisen, daß bei dem Alkylierungsvorgang kein strukturchemischer Abbau stattfindet; wir glauben hierauf deshalb besonders hinweisen zu müssen, weil Cellulose unter den Umständen der Alkylierung (starkes Alkali, erhöhte Temperatur) durchaus nicht unempfindlich ist. So wird z. B. die alkalilösliche Cellulose A (vgl. S. 48) beim Erhitzen in verdünnt alkalischer Lösung bereits so verändert, daß sie mit Säuren nicht mehr fällbar ist und Fehlingsche Lösung reduziert.

Auch über die Löslichkeitseigenschaften einer Trialkylcellulose liegen genauere Angaben nicht vor. Bekannt ist

[1]) D. R. P. 322586 Kl. 120, angemeldet 26. I. 1912.
[2]) Deutschösterreichisches Patent 78217 (1919), angemeldet 16. III. 1912.
[3]) Soc. **103**, 1733 (1913) vgl. auch Fußnote.
[4]) Cellulosechemie **3**, 51 (1922). [5]) Cellulosechemie **4**, 92 (1923).
[6]) Soc. **123**, 518 (1923).

Digitized by Google

lediglich, daß *teilweise* methylierte „*Hydrocellulosen*" in der Kälte wasserlöslich [1]), in der Hitze dagegen wasserunlöslich sind.

Unser Weg ist dadurch gekennzeichnet, daß wir von der alkalilöslichen Cellulose A auf möglichst gelinde Weise ein Trimethylat zu erhalten bestrebt waren. Die Einwirkung in Ätzalkalilösung war für die alkalilösliche Cellulose wegen deren oben angeführter Empfindlichkeit hiergegen nicht geeignet; Silberoxyd und Jodmethyl andererseits veränderten sie ebensowenig wie die natürliche Faser. Als geeignetes Mittel erwies sich dagegen Dimethylsulfat und Barythydrat, welches bei der Reaktionstemperatur von 80—90° in seinem Krystallwasser schmilzt. Die Prüfung der alkalilöslichen Cellulose gegenüber mehrstündiger Einwirkung von Barythydrat bei 80—90° ergab keine merkliche Veränderung des Materials (aus Alkalilösung durch Säuren fällbar) [2]), im Gegensatz zur Einwirkung von Ätzalkali unter denselben Bedingungen, wonach mit Säuren keine Fällung mehr eintrat.

Das so methylierte Präparat enthält 30—40 Proc. Methoxyl, entsprechend 2—2 1/2 OCH_3 je $C_6H_{10}O_5$; es ist in Alkali unlöslich und dagegen unempfindlich geworden. Die weitere Einführung von Methoxyl erfolgte daher in der üblichen Weise in Ätzalkali, wobei ein Methoxylgehalt von 42—43 Proc. erreicht wurde, während für 3 Methoxylgruppen auf je $C_6H_{10}O_5$ 44,59 Proc. sich errechnen. Wir kommen auf diesen hohen Wert bereits nach insgesamt 2 Methylierungen, was gegenüber den Angaben von Denham und Woodhouse sowie Irvine, die die Reaktion bis zu 18 mal wiederholen mußten, hervorgehoben sei. Trotz vieler Bemühungen wurde eine weitere Aufnahme von Methylgruppen nicht erreicht; auch Jodmethyl und Silberoxyd blieben bei viertägiger Einwirkung wirkungslos. Letzteres muß deshalb betont werden, weil die Verweigerung weiterer Aufnahme in starkem Alkali auf die mit dem Methylierungsgrad zunehmende Unlöslichkeit in diesem Mittel zurückgeführt werden könnte; diese Annahme wird jedoch deshalb unwahrscheinlich,

[1]) L. Lilienfeld, Am. Pat. 1188376. Knoevenagel und Busch, Cellulosechemie **3**, 51 (1922). Heuser u. v. Neuenstein, Cellulosechemie **4**, 94 (1923).

[2]) Die Untersuchung des gefällten Produktes in Kupferoxydammoniak teilen wir gelegentlich mit.

Digitized by Google

weil in demselben Grade die Löslichkeit in Jodmethyl zunimmt, eine weitere Methylierung aber auch hierin nicht erfolgt.[1]) Indessen beträgt der an 3 Methylgruppen für je $C_6H_{10}O_5$ fehlende Betrag nur 3—4 Proc. des gesamten Methoxylgehaltes, er ist also nicht wesentlich.

Dem Vorteil schonender Alkylierung steht bei der Barytmethode der Nachteil zunächst aschereicher Präparate, sowie eine verhältnismäßig niedrige Ausbeute gegenüber. Während es aber keine Schwierigkeiten bereitet, den Aschegehalt bei der fortgesetzten Alkylierung in Alkali zu entfernen, erschwert die große Barytmenge die quantitative Aufarbeitung. Eine weitere Ursache der mäßigen und von Versuch zu Versuch schwankenden Ausbeute ist die Entstehung wasserlöslicher Schwefelsäureester bzw. Sulfosäuren, welche unter den Reaktionsbedingungen nicht verseift und deshalb dem weiteren Angriff des Methylierungsmittels entzogen werden. Bei der Aufnahme des Reaktionsproduktes in Chloroform bleiben sie ungelöst zurück.

Die besten bisher erhaltenen Ausbeuten betragen etwa 74 Proc. der Theorie. Die Ausbeuten bei der nachfolgenden Alkylierung mit Natriumhydroxyd sind zufriedenstellend (90 Proc. der Theorie).

Das Methylierungsprodukt ist ein weißes Pulver (Schmelzpunkt 217° Erweichen, 230—245° Schmelzen); es löst sich klar und völlig farblos in kaltem Wasser und scheidet sich beim Erwärmen daraus vollständig ab. Als Erklärung für dieses auffallende Verhalten halten wir Hydratbildung[2]) für am wahrscheinlichsten.

$[\alpha]_D^{10}$ in Wasser = −18°; in Chloroform 0°. Der relativ hohe negative Drehwert in Wasser kann ebenfalls zugunsten der geäußerten Ansicht, daß bei der Methylierung mit Baryt keine strukturchemische Veränderung eintritt, angeführt werden. Die Substanz ist löslich in Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigester und Alkohol. In Äther ist sie unlöslich.

---

[1]) Dagegen möchten wir in einer solchen Unlöslichkeit den Grund dafür sehen, daß bei der Äthylierung von Baumwolle mit Chloräthyl und Alkali (Hess, Messmer u. Wittelsbach, Z. Ang. **34**, 449 (1921) nur 2 Äthylgruppen eintreten.

[2]) Vgl. Heuser und v. Neuenstein, Cellulosechemie **3**, 94 (1922).

Digitized by Google

Man wird den Zusammenhang dieser Trimethylcellulose A mit der Denham-Irvineschen Trimethylcellulose in derselben Weise aufzufassen haben, wie den zwischen Acetat A und Ostscher Acetylcellulose sowie den zwischen alkalilöslicher Cellulose A und alkaliunlöslicher Cellulose (vgl. S. 120 ff.). Ein exakter Beweis für diese Auffassung der Trimethylcellulose A liegt zwar noch nicht vor; wenn man aber, was nach den Löslichkeitseigenschaften zulässig scheint, der Ostschen Acetylcellulose die Trimethylcellulose der englischen Forscher zuordnet, ferner ebenso besonders auf Grund der Analogie bei den Molargewichtsbestimmungen (s. u. S. 80) das Acetat A der Trimethylcellulose A, so ergibt sich der Zusammenhang zwischen beiden Gruppen ohne weiteres.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Molekulargewichtsbestimmungen an alkylierten Cellulosen wurden zuerst von Hess und Wittelsbach ausgeführt[1]); sie erhielten äthylierte Produkte, welche beim acetolytischen Abbau der Äthylcellulose erhalten worden waren und Fehlingsche Lösung nicht reduzierten; diese waren nicht völlig wasserlöslich und lieferten in Eisessig, Phenol und Naphthalin Gefrierpunktsdepressionen, welche für die Lösungsmittel und in Eisessig auch mit der Konzentration wechselnden Molekulargrößen von etwa 2—6 Gruppen $(C_6H_8O_3)(OC_2H_5)_2$ entsprachen. Ein ähnliches Resultat haben kürzlich Heuser und Jayme[2]) veröffentlicht, welche das von Heuser und v. Neuenstein dargestellte methylierte Hydrocellulose-Präparat in Wasser gemessen haben und hierbei auf $[(C_6H_8O_3)(OCH_3)_2]_4$ hinweisende Werte erhielten.[3])

Die von uns mit dem Trimethylat in Wasser ausgeführten Bestimmungen gibt die untenstehende Tabelle (S. 80) wieder; sie zeigt in auffallender Weise, daß die Depression beim Stehen der Lösung abnimmt und häufig sogar in eine Gefrierpunktserhöhung

---

[1]) Z. Ang. **34**, 449 (1921); B. **54**, 3232 (1921).

[2]) B. **56**, 1242 (1923).

[3]) Es muß darauf hingewiesen werden, daß in den Ausführungen Heusers u. E. ein Widerspruch insofern besteht, als er in seinem Ausgangsmaterial teilweise hydrolytische Spaltung voraussetzt, seine Alkylierungsprodukte aber als Derivate eines hypothetischen Bioseanhydrides formuliert.

Digitized by Google

umschlägt. Es tritt also während des Alterns der Lösung Aggregation ein; ein ähnliches Verhalten ist für Kieselsäure von Mylius und Groschuff[1]) beschrieben worden. Für die Gefrierpunktserhöhung vermögen wir freilich keine befriedigende Erklärung zu geben. Der Vergleich mit den Ergebnissen von Paternò und Salimei bei Gerbsäure-Eisessig-Wasser ist zwar naheliegend; doch wird die Gefrierpunktserhöhung aus der Beeinflussung des Systems Wasser-Essigsäure durch Zusatz von Gerbsäure abgeleitet, während bei unserem Fall nur 2 Komponenten vorliegen. Im übrigen treten auch bei den Messungen des Methylates in Wasser ähnliche Schwankungen auf, wie sie für die Acetate in Phenol (S. 56 u. 58) beobachtet worden sind. Dieser Vergleich mit der Acetylcellulose stützt die Annahme, daß auch in dem Methylat ein Derivat echter Cellulose vorliegt, denn für die Acetate ist dies bewiesen.

Im Anschluß hieran möchten wir kurz die oben erwähnten Messungen Heusers erörtern. Das von Heuser und v. Neuenstein aus der „Hydrocellulose" von Knoevenagel und Busch dargestellte Methylat zeigt in Wasser Depressionen, welche konstant auf ein Molekulargewicht von 740 bis 770 führen. Im Vergleich mit unseren Messungen ist dies in der Tat in Übereinstimmung mit Heusers Ansicht ein Beweis dafür, daß

Molekulargewichtsbestimmung von Trimethylcellulose A in Wasser.

Präparat	Substanz g	Wasser $k = 18{,}5$	Konzentration Proc.	Δ	Δ (Nach 12 Stdn.)	Mol.-Gew. errechnet
12	0,3904	20,78	1,88	—	0,004	8740
12	0,6475	20,78	3,12	—	0,009	6440
12	0,3089	15,06	2,05	0,022	—	1730
12	0,5846	15,06	3,88	0,051	—	1420
12	0,8515	15,06	5,65	0,062	—	1700
13	0,3573	20,58	1,74	0,013	+ 0,010!	2480
13	0,3721	21,20	1,76	0,009	0,005 nach 2 Stdn.	3630
13	0,2849	20,31	1,40	0,007	—	3730
13	0,6640	20,31	3,27	0,015	+ 0,012!	4050

[1]) B. **39**, 116 (1906).

Digitized by Google

in dem von ihm gemessenen Methylat ein teilweise hydrolysiertes Produkt vorliegt. Auf S. 138, VI. der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, daß die „Hydrocellulose" von Knoevenagel und Busch bei vorsichtiger und kurzer Salzsäureeinwirkung in einer Form gewonnen werden kann, welche sich nur unwesentlich von der hier beschriebenen Cellulose A unterscheidet. Es hat also bei Heuser entweder im Ausgangsmaterial ein Gemisch vorgelegen oder es ist bei der Methylierung eine teilweise Veränderung des Materials erfolgt. Den Folgerungen von Heuser und Jayme können wir daher keine Beweiskraft zuerkennen.

Versuche.

a) Vergleichende Einwirkung von Barythydrat und Natronlauge auf Cellulose A.

Je 1 g Cellulose A wurde mit 30-proc. Natronlauge bzw. der äquivalenten Menge $Ba(OH)_2$ am Rückflußkühler 6 Stunden auf 90° erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert; aus der Natronlauge fiel überhaupt kein Niederschlag, aus der Bariumhydroxydlösung dagegen wurden 0.9 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

b) Methylierung von Cellulose A mit Dimethylsulfat in geschmolzenem Barythydrat.

Apparatur: Das Auftreten eines sehr zähen Schaumes während der Reaktion, hauptsächlich verursacht durch die großen Mengen von abgeschiedenem Bariumsulfat, erfordert eine intensive Rührung: der Reaktionsbrei muß dauernd in gleichmäßiger Durchmischung gehalten werden, weshalb hohe Tourenzahlen des Rührers erforderlich sind. Der untenstehend abgebildete Apparat (Fig. 12) wurde deshalb benutzt; der Rührer ist stark vernickelt, die Flügel sind, um die Einführung in den enghalsigen Erlenmeyerkolben zu ermöglichen, regenschirmartig nach oben zusammenklappbar. Die deshalb an den Flügeln angebrachten, zur Achse führenden Streben dienen der Zerteilung des Schaumes und sind schon aus diesem Grunde unentbehrlich. Die Dichtung geschieht durch eine Stopfbüchse, die durch den Verschlußkorken geführt ist; dieser muß, um schädliche Vibrationen zu dämpfen, durch Draht mit dem Kolbenhals fest verbunden sein; der Rührer läuft mit über 1000 Touren

Digitized by Google

pro Minute, während der Zugabe des Dimethylsulfates mit etwa 1500 Touren pro Minute. Der Tropftrichter dient zur Zugabe des Dimethylsulfates, der dritte Ansatz (auf der Vorderseite der Figur, schlecht erkennbar) zur Einführung von Barythydrat bzw. Substanz.

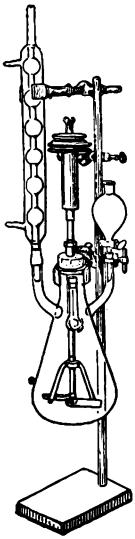


Fig. 12.

Versuch: 20 g rohe, nicht umgefällte Cellulose A werden mit 100 g $Ba(OH)_2.8H_2O$ in der Reibschale sorgfältig gemengt und fein gemahlen; im Kolben bringt man sodann 200 g Baryt bei etwa 90° Außentemperatur zum Schmelzen und gibt unter kräftigem Rühren das Gemisch mit der Substanz zu. Während $^3/_4$ Stunden tropft man sodann 90 g frisch destilliertes Dimethylsulfat zu, das Außenbad hält man auf 90—95°. Hierauf wird eine halbe Stunde ohne Zugabe von Dimethylsulfat gerührt, sodann wieder 300 g Baryt und während $^3/_4$ Stunden 90 g Dimethylsulfat zugegeben, endlich noch eine Stunde auf der Reaktionstemperatur gehalten. Es ist darauf zu achten, daß während der ganzen Versuchsdauer ein genügender Überschuß an Baryt vorhanden ist. Sofern die Reaktionsmasse auch nur kurze Zeit saure Reaktion annimmt, tritt unter Braunfärbung Zerstörung der Substanz ein. Nach dem Erkalten wird auf 5 Liter unter Eiskühlung verdünnt und mit Schwefelsäure der Baryt genau ausgefällt. Auch hierbei ist ein gewisser Überschuß an Baryt notwendig, weil nach dessen vollständiger Ausfällung die Flüssigkeit sauer reagiert; dies zeigt, daß noch andere saure Bestandteile, wohl Schwefelsäureester, vorhanden sind. Nach dem Filtrieren wird die schwach alkalische Flüssigkeit im Vakuum in geräumigem Kolben zur Trockne gebracht; da das starke Schäumen auf keine Weise zu unterdrücken ist, läßt man nur ganz langsam die Flüssigkeit in die Mitte des Kolbens nachfließen, so daß sie sofort eintrocknet. Der Rückstand ist ein gelber Sirup; er wird mit Chloroform aufgenommen, worin er größtenteils löslich ist. Nach dem Filtrieren und Abdunsten erhält man 10,2 g einer hellgelben, glasig erstarrten Masse. Die Reaktion verläuft nicht immer ganz gleichmäßig, die Ausbeuten, der Methoxylgehalt, ebenso auch der Aschengehalt, der manchmal bis 20 Proc. beträgt, schwanken. Es folgen die Analysen einer Reihe von Methylierungsprodukten, welche diese Bemerkungen erläutern.

Analysen: Methoxylbestimmungen nach Zeisel:

Präp. I. 0.0902 g Subst.: 0,2601 g AgJ. — 0,1028 g Subst.: 0,2951 g AgJ. — II. 0,9910 g Subst.: 0,2816 g AgJ. — 0,1077 g Subst.: 0,3012 g AgJ. — III. 0,1087 g Subst.: 0,2713 g AgJ. — IV. 0,0987 g Subst.: 0,2670 g AgJ.

Aschengehalt: Präp. I. 0,2145 g Subst.: 0,0446 g Asche. — II. 0,2114 g Subst.: 0,0446 g Asche. — III. 0,1890 g Subst.: 0,0106 g Asche. — IV. 0,1941 g Subst.: 0,0163 g Asche.

Digitized by Google

$(C_6H_8O_3).(CH_3O)_2$			Ber.	CH_3O 32,63		
$(C_6H_{7,5}O_{2,5}).(CH_3O)_{2,5}$.				„ 39,34		
Gef.	I		II		III	IV
CH_3O	38,10	38,82	37,57	36,95	34,94	35,75
Asche	21,28		18,68		5,61	8,40
Ausbeute (aschefrei)	16,8		10,6		9,6	10,6
in Proc. d. Theorie	72		74		51	35

Die wechselnde Beschaffenheit der Präparate ist in der oben schon erwähnten Entstehung von sauren, wasserlöslichen, dagegen chloroformunlöslichen Verbindungen begründet. Die Untersuchung des in Chloroform unlöslichen Teiles der bei der Methylierung anfallenden Produkte zeigt, daß hier Schwefelsäureester vorliegen: der nach dem Abfiltrieren und Trocknen dunkelbraune, feste Rückstand liefert nach der Behandlung mit siedender rauchender Salpetersäure auf Zusatz von Bariumchlorid eine deutliche Fällung von Bariumsulfat.

Das hellgelbe Methylierungsprodukt ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig und kaltem Wasser, schwer löslich in Aceton und Essigester auch in der Hitze. Aus der wäßrigen Lösung fällt es beim Erhitzen wieder aus, jedoch ist diese Eigenschaft zur Reinigung nur bei höher methylierten Präparaten bequem zu verwenden; die vorliegenden Methylate fallen dabei schleimig und sind schwer von der Mutterlauge abzutrennen.

c) Weitere Methylierung der mit Baryt erhaltenen Methylate mit Dimethylsulfat in Natronlauge.

In einem dem oben beschriebenen ähnlichen Apparat, der jedoch einfacher, mit Glasrührer versehen ist, werden 8 g Substanz (aschefrei berechnet) in 100 ccm Wasser gelöst, und 54 g Natriumhydroxyd zugegeben, worauf beim Umschütteln das Methylat wieder in äußerst fein verteiltem Zustand ausfällt. Bei 80—90° Außenbad werden sodann während $^3/_4$ Stunden 94 g Dimethylsulfat zugegeben, hierauf $^1/_2$ Stunde nur gerührt, nach Zugabe von 54 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser wieder 94 g Dimethylsulfat in $^3/_4$ Stunden zugefügt; endlich wird noch 1 Stunde auf der Temperatur gehalten. Das Erhitzen nach der Zugabe ist deshalb wichtig, weil sonst methylschwefelaures Natrium nicht verseift wird; dieses gelangt in die wasserlöslichen Anteile und erschwert die Aufarbeitung außerordentlich.

Nach beendeter Reaktion setzt sich am Boden des Gefäßes ein körniger Niederschlag ab, während die überstehende klare Flüssigkeit braun gefärbt ist. Man gießt heiß durch die Nutsche, wäscht mit wenig heißem Wasser nach. Auf dem

Digitized by Google

Filter bleibt ein körniges Pulver, das auch in kaltem Wasser sich nur allmählich und keineswegs klar löst. Zur Entfernung der Hauptmenge der Aschenbestandteile fällt man ein- bis zweimal aus siedend heißem Wasser um, wobei die Filtration leicht gelingt, wenn man zuvor die Nutsche über der Flamme genügend angewärmt hatte; den Niederschlag bringt man noch heiß auf ein Uhrglas und trocknet ihn auf dem Wasserbade. Er bildet dann ein hartes Pulver von meist ganz schwach gelber Farbe. Ausbeute 4,3 g. Die völlige Reinigung ist umständlich. Man löst in viel Wasser und gibt einige Tropfen einer $^n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung zu, wobei man darauf achtet, daß die Lösung neutral bleibt; ganz schwach saure Reaktion schadet nicht, dagegen bewirkt schwach alkalische Reaktion sofortige Entfärbung auch größerer Mengen von Permanganat. Nach Zugabe von wenigen ccm, die überdies nur sehr allmählich entfärbt werden, bleibt die Farbe längere Zeit beständig; die Aufarbeitung zeigt, daß auf diesem Wege die färbenden Bestandteile entfernt werden können. Nun wird die trübe Lösung durch eine Filterkerze filtriert, sie ist dann wasserklar, und durch Fällung in der Hitze wird das Methylat nach dem Trocknen als rein weißes Pulver erhalten. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig. Schm. 217°. Erweichen bei 230—245°. Schmelzen ohne Zersetzung.

Analysen: 0,1030 g Subst.: 0,1976 g CO_2, 0,0728 g H_2O. — 0,1005 g Subst.: 0,1942 g CO_2, 0,0727 g H_2O, 0,0000 g Asche. — 0,1089 g Subst.: 0,3491 g AgJ. — 0,1471 g Subst.: 0,4637 g AgJ. — 0,1223 g Subst.: 0,3863 g AgJ.

$(C_6H_7O_2).(OCH_3)_2$ (204,13)

Ber.	C 52,91	H 7,90	OCH_3 45,59
Gef.	C 52,34, 52,71	H 7,91, 8,09	OCH_3 42,00, 41,65, 41,73.

0,3564 g auf 10 ccm in $CHCl_3$:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{0{,}00 \times 100}{1 \times 3{,}564} = 0{,}0^0.$$

0,4013 g auf 25 ccm in H_2O:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{0{,}58 \times 100}{2 \times 1{,}6052} = -\,18{,}07^0.$$

Der auf der Filterkerze gebliebene unlösliche Rückstand erwies sich als größtenteils unlöslich in Eisessig; nach Behandeln

Digitized by Google

mit siedender Salpetersäure gab er mit Bariumchlorid eine deutliche Fällung von Bariumsulfat und ist deshalb wie der oben erwähnte Rückstand als Schwefelsäureester anzusprechen.

Versuche, auf die beschriebene Weise auch die an 45,6 Proc. noch fehlenden Methoxylgruppen einzuführen, blieben erfolglos; es wurde deshalb nach zwei anderen Methoden das Ziel zu erreichen versucht.

d) Versuche zur völligen Methylierung der nach b) und c) gewonnenen Methylate:

a) mit Jodmethyl und Silberoxyd: Diese Methode ist bekanntlich von verschiedenen Seiten zur Methylierung von Polysacchariden benutzt worden; im vorliegenden Falle wurde trotz vieler Versuche niemals die geringste Zunahme des Methoxylgehaltes festgestellt, wohl aber oft eine geringe Abnahme desselben, was wohl durch die oxydative Zerstörung höher methylierter Abbauprodukte, welche dem Ausgangsmaterial noch in geringer Menge beigemischt waren, zu deuten ist. Als Beispiel sei ein Versuch angeführt: 2,9 g eines Methylates vom Gehalt 43,2 Proc. CH_3O wurden in 40 g Jodmethyl gelöst und nach Zugabe von 3 g frisch gefälltem Silberoxyd am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 6 Stunden im Sieden gehalten; nach erneuter Zugabe von 30 g Jodmethyl und 3 g Silberoxyd wurde 11 Stunden im Sieden erhalten. Endlich wurden nochmals 33 g Jodmethyl und 3 g Silberoxyd zugefügt und 9 Stunden erhitzt. Nach Abdestillieren des Jodmethyls wurde mit Chloroform aufgenommen und filtriert; nach Abdestillieren des Chloroforms Ausbeute 2,9 g.

0,1224 g Subst.: 0,3726 g AgJ. — 0,1253 g Subst.: 0,3820 g AgJ.
Gef. 40,23, 40,29 Proc. CH_3O.

b) mit Piperidin und Dimethylsulfat: Die Methylate mit etwa 40 Proc. CH_3O sind in warmem Piperidin verhältnismäßig leicht löslich; der Versuch wurde daher unternommen, in dieser Lösung mit Dimethylsulfat zu methylieren. 2 g eines Methylates mit 40,2 Proc. CH_3O wurden in 14 g Piperidin gelöst und bei 40° unter Rühren im Verlaufe einer Stunde 18 g Dimethylsulfat zugetropft; hierauf wurde noch 1½ Stunden auf 100—110° erhitzt. Nach Stehen über Nacht war am nächsten Morgen Piperidinsulfat auskrystallisiert; nach Neutralisation des Piperidinüberschusses wurde in Chloroform aufgenommen. Nach Abdestillieren des Chloroforms Ausbeute 1,9 g. Aus Wasser wie üblich heiß umgefällt: 1,6 g.

0.1223 g Subst.: 0,3662 g AgJ. — 0,1274 g Subst.: 0,3840 g AgJ.
Gef. CH_3O 39,80 39,96.

Ein Parallelversuch ergab das gleiche negative Resultat.

Digitized by Google

D. K. Hess, W. Weltzien und F. Kunau: Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetat A.

Die durch Königs und Knorr[1]) in die Zuckerchemie eingeführte, von Emil Fischer und seinen Schülern[2]) an Dutzenden von Beispielen erprobte Mischung Bromwasserstoff-Eisessig bzw. Bromwasserstoff-Acetylbromid setzt die halbacetale Hydroxylgruppe der Zucker bei gleichzeitiger Acetylierung oder getrennt vorangehender Acetylierung ihrer alkoholischen Hydroxylgruppen gegen Brom um. Als besondere Eigentümlichkeit des Bromwasserstoff hat sich bereits durch die Arbeiten der genannten Forscher die Fähigkeit zur Sprengung glucosidischer Bindungen zusammengesetzter Zucker (Maltose, Cellobiose) in bromierte und acetylierte Derivate einfacher Zucker abgehoben. Zemplén[3]) hat mit diesen Reagenzien Glucoside in die entsprechenden bromierten Acetylzucker und in die zuckerunähnliche Komponente gespalten. Zuletzt ist das Reagens auf Polysaccharide zur Anwendung gekommen. Nachdem vorher Skraup[4]) durch Zerlegung von Stärke Cellulose u. a. mit dem ähnlichen Reagens Chlorwasserstoff-Essigsäureanhydrid die Bildung von Acetochlorglucose und Acetochlormaltose zw. Acetochlorcellobiose beobachtet und nachdem Zechmeister[5]) auf Veranlassung von R. Willstätter die Wirkung von Acetylbromid-Bromwasserstoff auf Cellulose näher untersucht hatte, wurde in letzter Zeit von Karrer, Bergmann und Hess das Verhalten verschiedener Polysaccharide gegenüber dem Reagens weiter untersucht[6]). Als wesentlich ist hervorzuheben, daß Bergmann und Beck[7]) Stärke bis 80 Proc. in Acetobromglucose aufgespalten haben und daß Karrer[8]) mit dem gleichen Reagens α-Diamylose in Acetobrommaltose übergeführt hat. Bei der Cellulose konnte bisher außer dem nicht weiter überraschenden Nachweis der Bildung geringer Mengen von Acetobromcellobiose[9]) ein für die Cellulosekonstitution verwertbares Ergebnis nicht gewonnen werden.

Wir haben nun neuerdings Acetat A, für das oben nachgewiesen ist, daß es einer strukturchemisch unveränderten Cellulose entspricht, der spaltenden Wirkung des Bromwasser-

---

[1]) Königs u. Knorr, Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. **30**, 103 (1900); C. 1900 II, 179; B. **34**, 958 (1901).

[2]) Emil Fischer u. Mitarbeiter, B. **34**, 799 (1901); B. **43**, 2523, 2530 (1910); B. **44**, 1898 (1911); B. **49**, 584 (1916).

[3]) Zemplén B **53**, 996 (1920).

[4]) Skraup, M. 26, 1416 (1905).

[5]) Zechmeister, Dissertation, Zürich 1913; B. **56**, 573 (1923).

[6]) Die Bemerkungen Karrers in B. **55**, 153 (1922) machen die voranstehende Zusammenstellung notwendig.

[7]) Bergmann u. Beck, B. **54**, 1574 (1921).

[8]) Karrer u. Nägeli, Helv. chim. acta IV, 170 (1921).

[9]) Karrer und Widmer, Helv. chim. acta IV, 700 (1921), vgl. auch V, 194 (1922), Z. Ang. **35**, 90 (1922).

Digitized by Google

stoffs ausgesetzt. Hierbei geht es *in Gegenwart von Eisessig* in Acetobromcellobiose über. Da die Eisessiglösung des Acetates A eine erkennbare Beeinflußung ihres Drehwertes durch die Lösungskonzentration verrät, und da wir diese Beeinflussung auf einen mit der Konzentration wechselnden Assoziationsgrad zurückführen, so haben wir die Cellulosekonzentration bei der Bromwasserstoffeinwirkuug bis zu Lösungskonzentrationen von 0,1 Proz. bei gleichbleibender Bromwasserstoffkonzentration variiert. Aber eine Beeinflussung der Cellobioseausbeute durch die Lösungskonzentration besteht nicht merklich. Die Ausbeute beträgt im allgemeinen etwa 10—30 Proz. des Ausgangsmateriales, bezogen auf reine umkristallisierte Substanz. Über den Bildungsmechanismus der Cellobiose aus Cellulose kann man durchaus noch nichts aussagen. Jedenfalls hat hier während ihrer Bildung die Veresterung[1]) einer Hydroxylgruppe durch Essigsäure stattgefunden, denn wir beobachteten nicht die Bildung einer sonst zu erwartenden Hexaacetylbromcellobiose, sondern nur die bekannte Heptacetylbromcellobiose. Diejenigen Produkte, die hier neben Acetobromcellobiose auftreten und die unter bestimmten Bedingungen bromarm bzw. bromfrei sind, haben wir noch nicht näher untersucht.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in *Gegenwart von Acetylbromid* auf das Acetat A erhält man auch *Acetobromcellobiose*, im günstigsten Fall bis 50 Proc. des Ausgangsmaterials. Es sei hervorgehoben, daß reines Acetylbromid auch beim Kochen ohne Einfluß auf Acetylcellulose ist; die wirksame Komponente für die Cellobiosebildung ist der Bromwasserstoff, denn wir haben gefunden, daß selbst stundenlanges Kochen von Auflösungen des Acetat A in Acetylbromid bei sorgfältigem Abschluß von Bromwasserstoff das Acetat unverändert läßt.[2]) Neben Cellobiose gelingt es hier bei sehr scharf einzuhaltenden

[1]) Vgl. hierzu die Erfahrungen Karrers an der Stärke und den α-Amylosen, Helv. chim. acta IV, 263, Anm. 2, 685 (1921).

[2]) Vgl. auch L. Zechmeister, B. 56, 574 (1923), der ebenfalls darauf hinweist, daß für die acetolytische Wirkung von Acetylbromid auf die Cellulose „das Bromid nicht allein verantwortlich ist". Vgl. ferner die Erfahrungen Karrers bei acetylierter Stärke, Helv. chim. acta IV, 680 (1921); für die Aufspaltung der α-Diamylose in Heptacetylbrommaltose wird man demgemäß nicht das Acetylbromid [Karrer, Helv. chim. acta. IV, 170 (1921)], sondern den Bromwasserstoff in Betracht zu ziehen haben.

Digitized by Google

Bedingungen in der Regel in Ausbeuten von etwa 20 bis zu 30 Proc. des Ausgangsmaterials ein weißpulvriges Produkt von der Zusammensetzung einer Tetracetylbromglucose zu gewinnen. Die Substanz ist amorph, ihre Einheitlichkeit daher sicher fraglich. Die sich wiederholende gleiche Zusammensetzung, der Drehwerte und die Molekulargewichtsbestimmungen unserer Präparate sprechen aber dafür, daß in ihnen Acetobromcellobiose bestimmt nicht vorliegt. Von der bekannten Acetobromglucose ist die Substanz vollkommen verschieden:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	Aussehen
Acetobromglucose	88/89°	+ 198°	Nadeln
isomere Acetobromglucose	60—70 (unscharf)	ca. + 80°	weißes amorphes Pulver

Während ferner das Bromatom der bekannten Acetobromglucose durch Kochen mit Silberacetat-Eisessig schnell gegen den Acetatrest ausgetauscht wird und α-Glucosepentacetat entsteht, liefert unsere Substanz kein Glucosepentacetat, sondern erleidet hierbei keine wesentliche Entbromung. Die Substanz zeigt das aus der Zusammensetzung zu erwartende Molargewicht in Eisessig und Phenol. In Benzol ist es doppelt so groß, mitunter aus nicht zu erkennenden Gründen auch größer (ein und dieselbe Lösung). Die Substanz scheint also in Benzol — übrigens in höheren Konzentrationen auch in Eisessig — assoziiert zu sein. In Bromoform zeigt die Substanz keine Depression.

Die Abscheidung des bromhaltigen Acetylzuckers erfolgt aus der chloroformhaltigen Ätherlösung mit Petroläther, nachdem vorher die Acetobromcellobiose durch Auskrystallisieren abgetrennt worden ist. Die Leichtlöslichkeit des neuen Bromides in absolutem Äther erlaubt eine praktisch vollständige Entfernung der Acetobromcellobiose. Schwieriger ist die Abtrennung gleichzeitig entstehender bromarmer bzw. bromfreier Substanzen, die sehr ähnliche Eigenschaften wie das in Frage stehende Bromid haben. Wir erreichen dies durch wiederholtes Umfällen der ätherischen Lösungen der frischen Präparate mit Petroläther, wobei die bromarmen Präparate sich in den ersten Fraktionen anreichern. Das Präparat von der Zusammensetzung der Acetobromglucose zeigt nun die überraschende Erscheinung, bei fortgesetzter Behandlung mit Bromwasserstoff-Acetylbromid

Digitized by Google

in Acetobrom-Cellobiose überzugehen. Wir haben natürlich die Frage sorgfältig geprüft, ob die beobachtete Cellobiose in den untersuchten Präparaten als Verunreinigung vorliegt. Dies ist keineswegs der Fall, wie die bequeme und praktisch vollkommene Abtrennung besonders zugemischter Acetobromcellobiose erkennen läßt. In welchem Verhältnis die auftretenden bromfreien bzw. bromarmen Substanzen zu dem in Frage stehenden Bromid stehen, vermögen wir noch nicht zu sagen. Für die Bildung der Cellobiose scheinen sie nicht ohne Bedeutung zu sein, denn auch sie gehen bei Behandlung mit Bromwasserstoff–Acetylbromid in Acetobromcellobiose über.

Wir sind mit der Prüfung der Konstitution unseres Bromides beschäftigt; erst dann wird eine Aussage über den Bildungsmechanismus der Cellobiose möglich sein.

Während wir die bromhaltige acetylierte Substanz durch Umesterung in Äthylalkohol mit einer geringen Menge von Natriumäthylat nach den Angaben von Fischer und Bergmann[1]) in die entsprechende bromhaltige acetylfreie Substanz haben verwandeln können, tritt bei saurer Verseifung eine andersartige Umwandlung, nämlich Austritt von Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines Ringsauerstoffatomes ein. Wir erhalten eine gut kristallisierende, Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierende brom- und acetylfreie Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Das Wasser ist sehr fest gebunden. Da indessen die Substanz keine Aldehydeigenschaften hat, bleibt kein Raum für eine strukturchemische Bindung des Wassers und wir müssen annehmen, daß dieses in anderer Art gebunden ist. Für die Bildung dieser interessanten Substanz muß zunächst hervorgehoben werden, daß sie in äußerst schwankenden Ausbeuten erfolgt. Wir besitzen die Bedingungen noch nicht, unter denen sie reproduzierbar verlaufen. Beeinträchtigt wird die Ausbeute durch die Bildung amorpher bromfreier Präparate, die wir auf eine verschiedenartige Abspaltung von Brom bzw. Bromwasserstoff bei der sauren Verseifung der isomeren Acetobromglucose zurückzuführen geneigt sind. Indessen ist es uns einmal gelungen, in einer Ausbeute von weit über 50 Proc. d. Th. (bezogen auf die angewandte Acetylcellulose) das krystallisierte bromfreie Präparat

[1]) Fischer u. Bergmann, B. 52, 848 (1919).

Digitized by Google

zu gewinnen, so daß wir dieser Substanz eine wesentliche Beziehung zur Cellulose zusprechen möchten. Wir nennen die Substanz Celloglucosan. Sie ist gegen kochendes Alkali äußerst beständig und reduziert Fehlingsche Lösung nicht im geringsten. Mit konz. Säuren erfolgt zumal beim Erwärmen Aufspaltung, dann wird Fehlingsche Lösung stark reduziert. Gegen warmen Methylalkohol, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt ist, ist das Celloglucosan sehr empfindlich, es verwandelt sich dabei schnell und vollständig in α-Methylglucosid. So handelt es sich allem Anschein nach um eine α-Anhydroglucose[1]).

Die Umwandlung in α-Methylglucosid erscheint uns deshalb besonders erwähnenswert, weil durch Karrer[2]) einmal aus der leichteren Überführbarkeit von β-Glucose in Lävoglucosan, das bekanntlich auch aus Cellulose entsteht, der Schluß gezogen worden ist, daß Cellulose β-Konfiguration hat. Wir glauben, daß man über die Konfiguration des Cellulosemoleküls noch nichts aussagen kann.

Vergleichen wir die Eigenschaften unserer Anhydroglucose mit den bekannten Glucosanen, so ergibt sich zwar keine Identität mit einem dieser, aber doch eine recht nahe Verwandtschaft mit dem von Pictet und Castan[3]) beschriebenen α-Glucosan. Beide Körper stimmen überein im Schmelzpunkt, im äußeren Habitus der Krystallformen, im Drehwert ihrer wäßrigen Lösungen, wobei sich allerdings für das Glucosan aus Cellulose unmittelbar nach dem Auflösen ein höherer Drehwert ergibt, der sich erst auf Zusatz einer Spur Salzsäure in kürzester Zeit (verfolgbar innerhalb 15 Minuten) auf den Drehwert des α-Glucosans erniedrigt und dann konstant bleibt Sie stimmen ferner überein in der auffallenden leichten Umwandelbarkeit in α-Methylglucosid. Gegen eine Identität spricht das unterschiedliche Verhalten gegenüber warmer Fehlingscher Lösung, worin unser Glucosan auch beim längeren Kochen vollständig beständig ist, während das Pictetsche α-Glucosan

[1]) Die naheliegende Frage, ob bei dem Übergang Glucosebromid → Glucosan neben der Bildung eines O-Ringes noch andere Umgruppierungen erfolgt sind, entzieht sich bisher einer Beurteilung.

[2]) Karrer, Helv. chim. acta 4, 258 (1920).

[3]) Pictet und Castan, Helv. chim. acta 3, 645 (1920); Cramer und Cox, Helv. chim. acta 5, 884 (1922).

Digitized by Google

oberhalb 50° Fehlingsche Lösung reduziert und beim Kochen mit Wasser in Glucose übergeht. Gegen eine Identität sprechen ferner die verschiedenen Schmelzpunkte der Tribenzoylester.[1])

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ in Wasser	Verhalten gegen Fehling	Krystallform	Schmelzpunkt des Tribenzoates
α-Glucosan	108/109°	+69,40°	oberhalb 50° positiv	Tafeln	78°
Glucosan aus Cellulose (Celloglucosan)	107/109°	+89,31° (+69,18°)	negativ, auch beim längeren Kochen	Tafeln	126—128°
Lävoglucosan	178°	−66,7°	negativ	Nadeln	194°

Die Krystalle des α-Glucosans sind in Figur 13 auf S. 92 wiedergegeben, das in freundlicher Weise von Herrn Dr. Mark aufgenommene Röntgendiagramm (Debye-Scherrer) als IV auf der beigegebenen Tafel.

Zuletzt kommen wir nochmals auf das Verhältnis unserer bromierten Glucose zur Cellobiose zurück. Cellobiose liefert bei der Einwirkung von Acetylbromid-Bromwasserstoff die bekannte Acetobromglucose, die leicht nach Behandeln mit Silberacetat und Eisessig in α-Pentacetylglucose übergeht. Unsere

[1]) Ein unmittelbarer Vergleich des α-Glucosans mit dem Celloglucosan ist uns leider bis jetzt noch nicht möglich gewesen, da uns das α-Glucosan noch nicht zugänglich ist. Herr Professor Pictet, dem wir eine Probe unserer Substanz für Mischschmelzbestimmungen zuschickten, war auch noch nicht in der Lage, unserm Wunsche nachzukommen, da sich das stark hygroskopische α-Glucosan nur schwer bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisieren läßt. Wir möchten dem gegenüber hervorheben, daß unser Glucosan in reinem Zustande in Form des Hydrates (Krystallwasser?) nicht hygroskopisch ist, was ebenfalls gegen die Identität von α-Glucosan und Celloglucosan spricht. Zu den Schwierigkeiten, die von verschiedenen Seiten für die Gewinnung des krystallisierten α-Glukosans gemeldet werden, vgl. Brigl, H. 122, 245 (1922), möchten wir bemerken, daß unsere Versuche zur Gewinnung des krystallisierten α-Glucosans noch nicht zu dem von Pictet und Castan beschriebenen Präparat geführt haben. Wir erhalten entweder unveränderte α-Glucose zurück oder nur amorphe Produkte. Wir möchten dafür halten, daß unser Mißgeschick dadurch verursacht ist, daß auch wir sehr genau einzuhaltende Versuchsbedingungen noch nicht in der Hand haben.

Digitized by Google

isomere Verbindung bildet sich aus Cellobiose nicht. Hierdurch ist der Beweis erbracht, daß Cellulose, ohne den Weg über Cellobiose nehmen zu müssen, in Glucosederivate bei der Acetolyse umwandelbar ist. Dieser Versuch widerlegt eine von Freudenberg[1]) u. Karrer[2]) aufgestellte Behauptung, nach der die Acetolyse der Cellobiose für Ausbeuteberechnungen bei der Acetolyse der Cellulose berücksichtigt werden könnte.

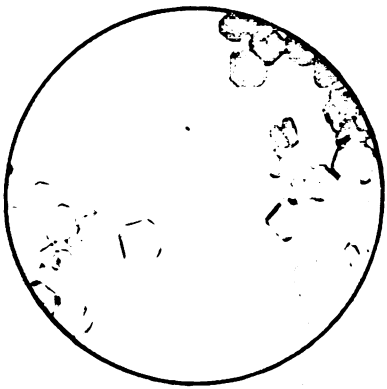


Fig. 13.

Die Isolierung des Celloglucosans läßt vermuten, daß bei der Acetolyse wahrscheinlich auch mit anderen Mitteln, also z. B. mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure Anhydride als Zwischenstufen auf dem Wege zur Glucosebildung unter teilweisem Umweg über Reversionsprodukte (worunter als krystallisiert ausgezeichnet Cellobiose) auftreten. Hierfür sprechen auch unsere Befunde bei der Acetolyse der Äthylcellulose, wo, wie früher[3]) von uns schon angedeutet worden ist, nach der Acetolyse in den durch Destillation gereinigten Sirupen acetylhaltiger Äthylzucker, Derivate einer Anhydroglucose angenommen werden müssen.

Die weitere Bearbeitung der Acetolyse von Cellulose auf Grund der gewonnenen Ergebnisse behalten wir uns vor.

Versuche.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetylcellulose A in Eisessiglösung.

Der Nachweis einer Zunahme des Drehwertes mit fallender Konzentration von Acetylcellulose A in Eisessig hat uns veranlaßt, die Einwirkung von Bromwasserstoff bis zu Lösungskonzentrationen des Acetats von 0,1 Proc. durchzuführen. Die Bromwasser-

[1]) B. **54**, 768 (1921); vgl. die Entgegnung Hess, Z. Ang. **34**, 449 (1921).
[2]) Helv. chim. acta. IV, 176 (1921).
[3]) Z. Ang. **34**, 449 Anmerkung (1921).

Digitized by Google

stoffsäure haben wir uns durch Einwirkung von trocknem Brom auf bis kurz unter seinem Siedepunkt erhitztes trockenes Tetralin bereitet[1]); vor der Absorption in der durch Eiswasser gekühlten Reaktionslösung wurde sie über Bromcalcium geleitet. Die Reaktionsansätze wurden während der Reaktionsdauer in abgeschmolzenen Gefäßen bei 14—17° aufgehoben. Die Aufarbeitung erfolgte durch Eindunsten im Vakuum bei stark gekühlter Vorlage und einer Badtemperatur von höchstens 45°. Nach dem Abdunsten wurde der essigsäurefreie, hellgelbe, sirupöse Rückstand mit Chloroform aufgenommen und mit überschüssigem Äther versetzt. Hierbei wurde zunächst eine Fraktion in Form eines weißen amorphen Pulvers gewonnen (Fraktion 1 der Tabelle), das etwa 5 Proc. Brom enthielt. Nach dem Abfiltrieren dieser Fraktion wurde mit überschüssigem Petroläther gefällt und eine bromreichere Fraktion erhalten, aus der durch Umkristallisieren aus Alkohol reine Acetobromcellobiose abgetrennt wurde. (Schmelzp. 188° unter stürmischer Zersetzung.) Die bromreichere Fraktion ist in der nachfolgenden Tabelle unter „Rohausbeute" aufgenommen. Diese Präparate enthalten etwa 7—10 Proc. Brom, während Acetobromcellobiose 11,24 Br enthält. In der letzten Spalte der Tabelle ist die Ausbeute an reiner Acetobromcellobiose angegeben.

ıgew. ıstanz	Eisessig	Lösungskonzentration	Bromwasserstoffsäure	Reaktionsdauer	1. Fraktion	Rohausbeute	Acetobromcellobiose
ı g	50 g	10 %	20 g	5 Tg.	2,2 g 5,35 % Br	0,9 g 7,96 % Br	0,25 g
ı „	250 „	2 „	22,8 „	5 „	2,6 „ 4,75 „	1,7 „ 7,36 „	0,3 „
ı „	250 „	0.4 „	21,2 „	5 „	0,35 „ 4,83 „	0,2 „ —	0,1 „
ı „	500 „	0,2 „	47,7 „	5 „	0,25 „ 5,74 „	0,15 „ —	0,1 „
ı „	500 „	0,2 „	85,2 „	5 „	0,22 „ 7,91 „	0,33 „ 9,48 „	0,2 „
ı „	1000 „	0,1 „	154,5 „	5 „	0,08 „ —	0,45 „ 7,73 „	0,3 „

Wir halten es für wahrscheinlich, daß sich die Ausbeute an Acetobromcellobiose noch um ein Geringes würde steigern lassen, wenn die Fraktion 1 auch noch auf Cellobiose auf-

[1]) Auf diese Art der bequemen Darstellung von Bromwasserstoff hat uns Herr Kollege J. Houben in liebenswürdiger Weise aufmerksam gemacht.

Digitized by Google

gearbeitet würde. Eine wesentliche Verbesserung ist aber dadurch nicht zu erwarten, da diese Fraktion noch andere bromhaltige Substanzen enthält, deren Zusammenhang mit Acetobromcellobiose wir vorläufig noch nicht untersucht haben.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetat A in Acetylbromidlösung.

Versuche, die eine möglichst hohe Ausbeute an Acetobromcellobiose bezweckten.

10 g sorgfältig getrocknetes Acetat A wurden in 63 g reinem Acetylbromid, das über Dimethylanilin im Vakuum destilliert worden war,[1]) gelöst und unter Kühlung etwa 1,5 g trockene Bromwasserstoffsäure eingeleitet. Der Ansatz wurde im abgeschmolzenen Gefäß 5 Tage bei 18—19° aufgehoben. Nach dem Eindunsten im Vakuum wurde der Rückstand mehrmals mit Chloroform aufgenommen und eingedunstet, um möglichst den anhaftenden Bromwasserstoff zu entfernen. Zuletzt wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit überschüssigem Äther versetzt. Die Abscheidung krystallisierter Acetobromcellobiose wurde nicht abgewartet, sondern die Äther-Chloroformlösung unmittelbar mit Petroläther versetzt und so die Abscheidung von etwa 7,6 g eines weißpulverigen Präparates erreicht. Hierbei darf nicht zu viel Petroläther zugesetzt werden, da sonst sirupöse Anteile bromierter Glucosen sich ab-abzuscheiden beginnen, die eine weitere Behandlung des Präparates erschweren. Der Mutterlaugenrückstand beträgt etwa 3 g eines honiggelben öligen Sirups, der sich an der Luft bald schwarz färbt und der Acetobromglucose enthält, die sich durch Umsatz mit Silberacetat in Eisessig zu Pentacetylglucose leicht nachweisen läßt. Aus den 7,6 g des weißpulverigen körnigen Präparates wurden durch Aufnahme in Chloroform und Zufügen von Äther bzw. Petroläther unter Kühlung nach und nach im ganzen 3,5 g reine Acetobromcellobiose vom Schmelzp. 188° abgeschieden.

---

[1]) Die Destillation des Acetylbromides wird zweckmäßig aus einem Wasserbad von 15° bei ca. 15 mm in eine mit Aceton-Kohlensäure gekühlte Vorlage vorgenommen.

Digitized by Google

Einige weitere Versuchsergebnisse von zahlreichen andern sind im folgenden zusammengestellt; einige Abänderungen der vorstehenden Vorschrift sind dabei kurz bemerkt.

Acetat A	Acetylbromid	Bromwasserstoff	Temperatur	Reaktionsdauer	Acetobromcellobiose
10 g	61 g	2,1 g	13—15°	3 Tge.	3,2 g
10 „	56 „	Zusatz von 0,1659 g Wasser	14—16°	1 Tg.	2,5 „
4,7 „ gelöst in 5 ccm Chloroform	40 „	5,6 g	6°	27 Std.	2,5 „
5,2 g gelöst in 5 ccm Chloroform	39 „	7,2 „	4°	20 „	1,8 „
5,0 g gelöst in 5 ccm Chloroform	50 „	2,2 „	5°	12 Tge.	2,5 „

Wir erkennen, daß bei diesen Ansätzen sich die Ausbeute an Acetobromcellobiose zwischen 25 und etwa 50 Proc. (ber. auf angewendete Acetylcellulose) bewegt. Eine Ausbeute über 50 Proc. an Cellobiose zu gewinnen, ist uns noch nicht gelungen. Neben Acetobromcellobiose treten ähnliche Produkte auf, wie sie oben für die Versuche bei Gegenwart von Eisessig beschrieben worden sind (vgl. Fraktion 1 der Zusammenstellung, S. 93). Diese Produkte enthalten jedoch in den vorliegenden Fällen mehr Brom; sie werden bei dem Umkrystallisieren der Acetobromcellobiose abgetrennt, ihr Bromgehalt bewegt sich etwa zwischen 12 und 14 Proc. Wahrscheinlich enthalten diese Präparate die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene isomere Acetobromglucose, etwas Sicheres vermögen wir indessen hierüber noch nicht auszusagen. Die bekannte Acetobromglucose aus diesen Präparaten abzuscheiden, ist uns nicht gelungen, sie scheint hierin nicht vorzuliegen, sondern nur, wie oben erwähnt, in den leichtlöslichen Rückständen der letzten Mutterlaugen.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß Zusatz von Essigsäure zu den Acetylbromid-Bromwasserstoffansätzen das Bild

Digitized by Google

des Reaktionsverlaufes deutlich verändert; vor allen Dingen verschwinden je nach Zusatz der Essigsäure die leichtlöslichen öligen Bestandteile, während die amorphen weißpulverigen Anteile mit hohem Bromgehalt zunehmen. Der Schmelzpunkt dieser Präparate liegt um etwa 100°. Die Versuche werden fortgesetzt.

Versuche, die eine möglichst hohe Ausbeute an isomerer Acetobromglucose bezweckten.

Setzt man die Ansätze vorstehender Art bei Ausschluß von Essigsäure, bei einer 4° nicht übersteigenden Temperatur, während 6 Tagen einer hohen Bromwasserstoffsäurekonzentration aus, so entsteht in Ausbeute von 25 Proz. (mitunter etwas höher) ein Präparat von der Zusammensetzung der Acetobromglucose $C_{14}H_{19}O_9Br$, das aber von dieser total verschieden ist.

13 g scharf getrocknetes Acetat A wurde in 130 g reinstem Acetylbromid unter Kühlung auf $-15°$ mit 8 g reinem Bromwasserstoff versetzt und in einem abgeschmolzenen Gefäß 6 × 24 Stunden bei 2—4° aufgehoben. Die hellbraune Reaktionslösung wurde im Vakuum aus einem Wasserbad von 0° eingedunstet (Vorlage Aceton-Kohlensäure gekühlt) und zur möglichsten Entfernung anhaftender Bromwasserstoffsäure der zähe, gelbbräunliche Kolbenrückstand mehrmals mit Chloroform unter den gleichen Bedingungen abgedunstet. Der Rückstand wird dann in möglichst wenig reinem Chloroform aufgenommen und unter Kühlung mit etwa der zehnfachen Menge Äther versetzt. Nach 2 Tagen ist bei $-15°$ der größte Anteil der Acetobromcellobiose auskrystallisiert. Die Ausbeute an Acetobromcellobiose kann noch um eine Kleinigkeit erhöht werden, wenn auf Zusatz weiterer Mengen Äther und geringerer Mengen Petroläther (diese zugegeben bis zur beginnenden Trübung) die Lösung noch 1—2 Tage auf etwa $-15°$ gehalten wird. Daneben treten bereits weißflockige amorphe Anteile auf. Nach dem Abfiltrieren von dem gesamten Niederschlag wird die Lösung mit reichlichen Mengen trockenen Petroläthers versetzt, wobei sich die Abscheidung des weißflockigen amorphen Niederschlages fortsetzt. Dieser ist anfangs eine lockere flockige Masse, die sich mitunter nach kurzer Zeit an der Gefäßwand zu-

Digitized by Google

sammengeschrumpft ansetzt. Die Mutterlauge läßt sich leicht abgießen, sie wird nochmals in derselben Weise behandelt. Die gesammelten Niederschläge werden mit reinem Äther aufgenommen, wobei manchmal noch etwas Acetobromcellobiose zurückbleibt. Zur Kontrolle, ob das Präparat Acetobromcellobiose noch enthält, wird die Ätherfällung nochmals mit frischem Äther aufgenommen und erst, wenn klare Lösung erfolgt, das Präparat weiter verarbeitet. Die klare Ätherlösung wird in Fraktionen erschöpfend mit Petroläther unter Kühlung gefällt und hierbei die Substanz in Form eines fein körnigen weißen, mitunter etwas gelblichen Pulvers gewonnen. Alle Operationen werden zweckmäßig bei — 10 bis — 15° ausgeführt. Auf diese Weise werden sirupöse bromhaltige Anteile, die das obige Zusammenschrumpfen mit verursacht haben, vollends abgetrennt. Wenn notwendig wird das Präparat zur weiteren Reinigung noch einige Male aus absolutem Äther mit Petroläther gefällt. Die in der Mutterlauge zurückbleibenden öligen bromhaltigen Bestandteile, die sicher noch wesentliche Mengen der in Frage stehenden Substanz enthalten, haben wir noch nicht näher untersucht.

Die Substanz ist in trockenem Äther leicht löslich und unterscheidet sich hierdurch charakteristisch von der Acetobromcellobiose. Sie beginnt bei etwa 60° weich zu werden und schmilzt nicht scharf.

Vor der Analyse wurde im Vakuum bei 35° über Kali und Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz getrocknet.

Präp. V. 0,1221 g Subst.: 0,1778 g CO_2, 0,0535 g H_2O. — 0,1264 g Subst.: 0,1854 g CO_2, 0,0581 g H_2O. — 0,1539 g Subst.: 0,0696 g AgBr. — Präp. III. 0,1222 g Subst.: 0,1886 g CO_2, 0,0534 g H_2O. — 0,1571 g Subst.: 0,0686 g AgBr. Präp. VI. 0,1050 g Subst.: 0,1589 g CO_2, 0,0468 g H_2O. — 0,1838 g Subst.: 0,0816 g AgBr. Präp. VIII. 0,1317 g Subst.: 0,1992 g CO_2, 0,0558 g H_2O. — 0,1757 g Subst.: 0,0820 g AgBr. — 0,1779 g Subst.: 0,0830 g AgBr.

$C_{14}H_{19}O_9Br$ (410,92)	Ber.	C 40,87	H 4,62	Br 19,46
	Gef. V	„ 39,73, 40,02	„ 4,90, 5,14	„ 19,25
	„ III	„ 42,11	„ 4,89	„ 18,59
	„ VI	„ 41,28	„ 4,98	„ 18,90
	„VIII	„ 41,26	„ 4,74	„ 19,86; 19,85

$$\text{Präp. III } [\alpha]_D^{24} = \frac{100.0{,}68}{1.0{,}8910} = +\,76{,}31°.$$

Digitized by Google

Molgewichtsbestimmungen.

Präparat	g Substanz	g Phenol	Lösungskonzentration %	Δ	Mol.-Gew. (ber. 411)
I	0,0618	18,08	0,34	0,059	417
	0,1759	21,15	0,83	0,125	475
VI	0,1297	22,30	0,57	0,098	455
	0,1872	19,03	0,97	0,158	448
V	0,1842	19,37	0,95	0,166	419
VIII	0,0701	20,30	0,34	0,058	443

Präparat	g Substanz	g Eisessig	Lösungskonzentration %	Δ	Mol.-Gew.
I	0,0976	18,29	0,53	0,044	461
	0,1892	19,30	0,98	0,087	433
	0,4044	18,29	2,21	0,149	576
III	0,2328	19,01	1,22	0,072	663

Präparat	g Substanz	g Benzol	Lösungskonzentration %	Δ	Mol.-Gew.
I	0,1003	17,69	0,56	0,028	1012
	0,1884	18,73	1,01	0,061	824

Nr.	g Acetat A	g Acetylbromid	g Bromwasserstoff	Reaktionsdauer in Tagen	g Acetobromcellobiose	g isomere Acetobromglucose	Br-Gehalt in %	$+[\alpha]_D^{ca.\,18°}$
I	10	105	9,2	6	1,0	2,6	18,43	76°
II	10	100	4,2	6	2,3	1,6	—	81
III	10	100	6,0	6	2,0	1,7	18,59	76
IV	13	130	8	6	3,0	3,3	16,11	—
V	10	100	5,4	6	2,4	2,9	19,24	80
VI	14	140	9,5	6	2,0	3,0	18,90	84
VII	12	140	14	6	2,5	2,9	18,59	—
VIII	16,5	165	13,5	6	4,0	4,5 [1])	19,85	91
IX	14	140	14	6	1,5	2,3	17,01	—
X	15	160	10	6	—	—	17,21	70

[1]) Die übrigen Präparate waren, vermutlich infolge der hohen Bromwasserstoffkonzentration, stark verschmiert.

Digitized by Google

In der letzten vorstehenden Tabelle geben wir noch eine Reihe von Ansätzen wieder, die in der gleichen Weise wie oben durchgeführt worden sind. Die in der ersten Spalte angegebene Nummer entspricht den oben aufgeführten Präparaten.

Brom-?-glucose.

1 g Substanz wurde in 15 ccm absolutem Alkohol mit 6 ccm n/4-Natriumalkoholatlösung 48 Stunden bei 15° stehen gelassen. Die Lösung roch schnell nach Essigester. Nach dem Ansäuern mit wenigen Tropfen n/10-Schwefelsäure schied sich etwas Natriumsulfat ab, von dem abfiltriert wurde. Die letzten Anteile Natriumsulfat wurden durch wiederholtes Eindunsten und Aufnahme mit Alkohol und geringen Mengen Äther abgetrennt. Schließlich wurde die alkoholische Lösung mit viel Äther gefällt und der ausgefällte sirupöse Bestand wiederholt mit Äther verrieben, wobei er zu einem bröckeligen Pulver zerfiel. Die amorphe aschefreie Substanz ist recht hygroskopisch. Ihre Zusammensetzung ist die einer bromierten Glucose.

0,1394 g Subst.: 0,1084 g AgBr.

$C_6H_{11}O_5Br$ Ber. Br 32,89 Gef. 33,09.

Im Gegensatz zur Umesterung mit Natriumalkoholat verläuft die saure Verseifung. Hier wird nämlich Brom, wahrscheinlich in Form von Bromwasserstoff, unter Ringschlußbildung neben der verseifenden Wirkung auf die Acetylgruppen mit abgespalten. Dieser Vorgang ist an sehr scharf einzuhaltende Bedingungen geknüpft, die wir für einen glatten Verlauf der Reaktion noch keineswegs in der Hand haben. Immerhin ist es einmal geglückt, in einer sehr hohen Ausbeute das schön krystallisierte Reaktionsprodukt, das wir Celloglucosan nennen, zu bekommen und wir geben hierfür den genauen Versuch wieder.

Celloglucosan.

4,84 g Acetat A (scharf getrocknet) wurden in 50 g reinem Acetylbromid mit 2,2 g Bromwasserstoff versetzt und wie oben aufbewahrt. Die Aufarbeitung erfolgt genau wie oben angegeben ist. Der Rückstand wurde schließlich mit reinem Chloroform aufgenommen und unter Kühlung auf etwa — 10° mit Äther versetzt. Die entstehende, teils krystalline Ab-

Digitized by Google

scheidung bestand aus 0,5—0,6 g Acetobromcellobiose, gereinigt in der vorbeschriebenen Weise und etwa 0,4 g des amorphen bromhaltigen, nicht näher untersuchten Präparates. Ohne das Glucosebromid zu isolieren, haben wir die Chloroform-ätherische Lösung 4—5 Tage unverstöpselt bei + 2 bis + 3° in feuchter Eisschrankatmosphäre aufgehoben, dann in eine offene Schale gegossen und zum schnellen Abdunsten des Lösungsmittels in den Fuchs eines gutziehenden Abzuges gestellt. Nach Maßgabe des Abdunstens trat Krystallisation ein, die nach mehreren Tagen vollständig war. Die Rohausbeute an trockenen Krystallen betrug etwa 2,3 g.

Das Celloglucosan wird durch Umkrystallisieren aus reinem Äthylalkohol, wobei man zweckmäßig für eine möglichst vollständige Abscheidung eine geringe Menge Äther zusetzt, gereinigt.

0,1134 g Subst.: 0,1676 g CO_2, 0,0703 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (180,1)	Ber. C 39,98	H 6,72
	Gef. „ 40,32	„ 6,93.

0,1588 g Subst. in 20,00 g Wasser geben eine Depression von 0,078 Mol.-Gew. ber. 162 für $C_6H_{10}O_5$, 180 für $C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Gef. 188.

Die Substanz hält das Wasser hartnäckig fest und verliert es nicht beim Trocknen über P_2O_5 bei 100° und 18 mm. Aus Äthylalkohol, in dem die Substanz in der Kälte nur beschränkt löslich ist, in der Wärme sich aber weitgehend auflöst, erscheint sie beim längeren Stehen in großen quadratischen Tafeln, die oft an den Ecken abgeschrägt sind. Schmelzp. 107—109°. In Chloroform, Äther-Petroläther u. a. organischen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. In Wasser löst sie sich spielend. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, auch nicht nach längerem Aufsieden. Nach kurzem Aufkochen mit konzentrierten Säuren reduziert sie dagegen Fehlingsche Lösung sehr stark.

Eigentümlich ist das Verhalten der Substanz im polarisierten Lichte. Der Drehwert in Wasser beträgt

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot 4{,}48}{1 \cdot 5{,}016} = + 89{,}31°.$$

Setzt man der Lösung eine Spur konz. Salzsäure hinzu, so fällt nach 5 Minuten der Drehwert auf

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot 3{,}43}{1 \cdot 5{,}016} = + 68{,}38°.$$

Digitized by Google

Nach weiteren 24 Stunden ist der Drehwert praktisch derselbe geblieben $[\alpha]_D = 69{,}18°$, er änderte sich auch nicht mehr nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. $[\alpha]_D = 69{,}18°$.

Durch kurzes Aufkochen einer methylalkoholischen Lösung, der eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt ist, verwandelt sich das Celloglucosan in α-Methylglucosid. Man kann diesen Übergang am besten im Polarimeterrohr verfolgen. Wir haben das α-Methylglucosid auch isoliert. Versucht man das Präparat aus Methylalkohol umzukrystallisieren, so verwandelt es sich bereits zum Teil in das α-Methylglucosid, das in den bekannten, in Alkohol sehr schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 165° erscheint.

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{100.6{,}83}{1.4{,}347} = + 157{,}1°.$$

Das Präparat wurde noch durch Analyse und den Mischschmelzpunkt identifiziert.

Tribenzoylcelloglucosan.

0,5 g Substanz werden in 10 ccm 33-proc. Natronlauge unter Kühlung und Schütteln portionenweise mit 4 g Benzoylchlorid versetzt. Nach der Reaktion wird mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene Krystallmasse zunächst aus Eisessig, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Hieraus erscheint sie in schönen, lanzettlichen Nadeln. Schmelzp. 126—128°.

19,985 mg Subst.: 49,685 mg CO_2, 8,320 mg H_2O. — 16,390 mg Subst.: 40,840 mg CO_2, 7,385 mg H_2O.

$C_{27}H_{22}O_8$ (474,18) Ber. C 68,33 H 4,68
Gef. „ 67,82, 67,98 „ 4,94, 5,04.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{100.0{,}52}{1.0{,}871} = + 59{,}70\ (\pm\ 2{,}5).$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{100.0{,}54}{1.0{,}871} = + 61{,}92\ (\pm\ 2{,}5).$$

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf isomere Acetobromglucose in Acetylbromid.

2 g Substanz wurden in 20 g reinem Acetylbromid mit 1 g Bromwasserstoff versetzt und die Lösung 3 × 24 Stunden bei 2—4° aufgehoben. Die Aufarbeitung erfolgte genau, wie es auf S. 96 angegeben ist. Nach Aufnahme in Chloroform und Versetzen mit überschüssigem Äther begann in ganz kurzer

Digitized by Google

Zeit die Abscheidung der schön krystallisierten Acetobromcellobiose, die sich im Laufe von 24 Stunden im Eisschrank stark vermehrte. Ausbeute 0,3 g reine Acetobromcellobiose, Schmelzpunkt 185° u. Z.

Zur Kontrolle haben wir eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt.

0,2210 g Subst. gaben in 17,24 g Phenol eine Depression von 0,033°. Mol.-Gew. gef. 690, ber. 699.

Wir geben im folgenden eine Zusammenstellung mehrerer Versuche gleicher Art.

g isomere Acetobrom-glucose	% Br	g Acetyl-bromid	g HBr	g Aceto-bromcello-biose	Ausbeute in % des Ausgangs-materiales
2,0	17,00	20,0	1,0	0,3	15
1,6	16,10	17,0	1,2	0,28	18,5
1,5	17,09	20,0	1,2	0,24	16,0
1,5	19,85	18,0	0,6	0,36	24,0[1])

Zur Kontrolle haben wir ein Mischpräparat der isomeren Acetobromglucose mit Acetobromcellobiose hergestellt. Wir haben etwa 18 Proz. Acetobromcellobiose zugemischt. Nach der Aufnahme in Chloroform und Zugabe überschüssigen Äthers schied sich die zugemischte Acetobromcellobiose nahezu quantitativ in den charakteristischen Krystallen wieder ab.

Außerdem haben wir das Molgewicht einer derartigen Mischung in Phenol bestimmt.

0,1288 g Subst. gaben in 19,28 g Phenol eine Depression von 0,081°. Mol.-Gew. gef. 589, ber. 537.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Acetobromcellobiose in Acetylbromid.

5 g Acetobromcellobiose wurden in 50 g reinem Acetylbromid mit 5 g Bromwasserstoff versetzt und genau wie auf S. 96—97 behandelt und aufgearbeitet. Auf Zusatz von Äther zu der Chloroformlösung des Reaktionsrückstandes schieden sich bald insgesamt 2 g Acetobromcellobiose ab. Auf Zusatz von Petroläther zur Mutterlauge trat nicht mehr die geringste Trübung auf. Die Mutterlauge hinterließ ein helles bromhaltiges Öl, aus dem leicht durch Umsatz mit Silberacetat in Eis-

[1]) D. i. 28% d. Theorie; wir werden versuchen diese Ausbeute noch zu steigern.

Digitized by Google

essig β-Pentacetylglucose erhalten wurde. Schmelzp. 131°. Es sei hervorgehoben, daß bei den Versuchen mit Acetat A der Umsatz der in Petroläther-Äther leicht löslichen Restsirupe mit Silberacetat in Eisessig, eine Abtrennung von Pentaacetylglucose, durchaus nicht möglich ist. Aus unseren Versuchen geht offenbar hervor, daß Acetobromcellobiose das sekundäre Reaktionsprodukt der isomeren Acetobromglucose ist und die in Form des Pentacetats abgeschiedene bekannte Acetobromglucose das sekundäre Spaltungsprodukt der Acetobromcellobiose:

$$2\,C_{14}H_{19}O_9Br \longrightarrow C_{26}H_{35}O_{17}Br \longrightarrow C_{14}H_{19}O_9Br \longrightarrow C_{16}H_{22}O_{11}.$$

Folgerungen.

Die experimentelle Prüfung der Frage, welche der bisher geäußerten Ansichten für den Aufbau der Cellulose zutrifft, hat eine genaue Abgrenzung des Polymeriebegriffes erfordert und wir können es uns nicht versagen, eine kurze Erörterung darüber voranzustellen. Wesentliches ist teilweise bereits in Jacobsons Lehrbuch[1]) hervorgehoben und von verschiedenen anderen Seiten klar zum Ausdruck gebracht worden. Aber die auflebende Forschung auf dem Gebiete der Polysaccharide weist keine einheitliche Anwendung des Begriffes auf.

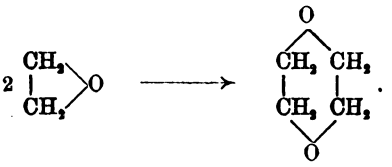
Bekanntlich gilt Polymerie für die Stoffe, die bei *gleicher* Zusammensetzung *verschiedenes* Molekulargewicht besitzen.[2]) Im allgemeinen ist ein Polymerieverhältnis zweier Stoffe noch dadurch gekennzeichnet, daß diese ineinander umwandelbar sind, bei einfach gebauten Körpern oft reversibel, bei komplizierteren meist irreversibel; man spricht bekanntlich von Polymerisation und Depolymerisation. Eine Folgerung aus dem Polymeriebegriff, auf den hier besonders hingewiesen sei, ist naturgemäß *die chemische und physikalische Verschiedenheit polymerer Körper*, denn sie sind strukturchemisch verschieden. Bei einem Polymerisationsvorgang, bzw. Depolymerisationsvorgang handelt es sich also um strukturchemische Veränderung, man kann sagen: um Isomerisierungsvorgänge, bei denen sich das Molekulargewicht ändert. Ein solcher Vorgang sei für die Polymeri-

[1]) Meyer-Jacobson, 1, 83 (1907), 2. Aufl. Leipzig; Schroeter, B. 49, 2697 (1916); 53, 1917 (1920); Staudinger, B. 53, 1073 (1920).

[2]) Berzelius, J. 11, 44 (1832).

Digitized by Google

sation des Äthylenoxyds zum Diäthylenoxyd[1]) unter dem Einfluß von Brom wiedergegeben:



Bezieht sich die aus der Definition der Polymerie sich ergebende wichtige Verschiedenheit der Eigenschaften nicht auf die chemischen Eigenschaften, sondern im wesentlichen nur auf die physikalischen Eigenschaften, so haben wir es mit Assoziation[2]) (Dissoziation) bzw. Aggregation (Disgregation) zu tun. Die Assoziation ist grundsätzlich von Polymerie zu unterscheiden: sie ist nicht mit strukturchemischer Veränderung verbunden. Es ist selbstverständlich denkbar, daß der Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften zweier im Polymerieverhältnis stehender Körper sehr klein wird, vielleicht eine Strukturverschiedenheit mit chemischen Mitteln überhaupt nicht mehr nachweisbar ist, so daß der Begriff der Polymerie und der Assoziation ineinander übergeht. Das würde einen besonderen Grenzfall bedeuten. Wir stehen auf dem Standpunkt, daß um eines solchen für die organische Chemie bisher kaum erwiesenen Grenzfalles willen die verschiedene Definition für Polymerie und Assoziation im Interesse klarer Vorstellungen nicht aufgegeben werden kann.[3])

Truxillsäure und Zimtsäure, Blausäure und ihre polymeren Formen (Imidoformyl, Aminomalonitril), Benzaldehyd und Benzoin sind z. B. bisher nur als irreversibel polymer erkannt. Acetaldehyd und Paraldehyd, Cyansäure und Cyanursäure, Isopren und Dipenten, Styrol und m-Styrol sind reversibel polymer. Essigsäure, Phenylessigsäure, Mandelsäure, wahrscheinlich alle

---

[1]) C. 1907, 1, 16; Faworski, J. ruß. phys. chem. Ges. 38, 741 (1906).

[2]) Literatur bei Meyer-Jacobson 1, 45 (1907), 2. Aufl. Leipzig.

[3]) Auf die Notwendigkeit der vorliegenden Unterscheidung für die Polysaccharidchemie hat der eine von uns (H.) gelegentlich des Vortrages von H. Pringsheim in der Deutschen Chemischen Gesellschaft 13. II. 1922; B. 55 A 55 bereits aufmerksam gemacht.

Digitized by Google

Carbonsäuren bzw. ihre Salze[1]), viele Carbonsäureester, Alkohole[2]), Aldehyde, Oxyketone und Oxyaldehyde[3]), Nitrile[4]) usw.[5]) sind Beispiele für Molekülassoziation.

Besonders anschaulich wird der Unterschied zwischen Polymerie und Assoziation, wenn man ein bekanntes Molekül betrachtet, das sowohl der Polymerie wie der Assoziation fähig ist. Also z. B. den Acetaldehyd. Carrara und Ferrari[6]) haben nachgewiesen, daß Acetaldehyd bei 7—11° Neigung zur Molekülassoziation hat. Wir dürfen also annehmen, daß mindestens Anteile von der Größe $(CH_3COH)_2$ bei dieser Temperatur vorhanden sind, die bei höherer Temperatur (18—21°) wieder dissoziieren. Andererseits zeigt bekanntlich Acetaldehyd die ausgesprochene Tendenz zur Polymerisation. Paraldehyd hat z. B. das Molekulargewicht $(CH_3COH)_3$. Dieses Molekül ist nur durch chemische Einwirkung wieder in das Molekül des Acetaldehyds zurück zu verwandeln. Sein chemisch unterschiedliches Verhalten vom Acetaldehyd findet in der ihm zugeteilten Konstitution beredten Ausdruck. Metaldehyd scheint der Vertreter eines kombinierten Aufbauprinzips von Polymerisation und Assoziation zu sein, in dem das Molekül $(CH_3COH)_2$ Neigung besitzt zu $[(CH_3COH)_2]_2$ und zu $[(CH_3COH)_2]_3$ zu assoziieren.[7])

Die Vorstellung, daß Cellulose ein polymerisiertes Glucoseanhydrid ist, würde bedeuten, daß mehrere Glucoseanhydridmoleküle durch ein besonderes Bindungsprinzip, etwa durch Sauerstoffbrückenbindung nach Art des Schema S. 104 strukturchemisch miteinander verknüpft sind, so daß ein selbständiges

---

[1]) Krafft u. Strutz, B. **29**, 1330 (1896); P. Pfeiffer, B. **47**, 1596 (1914).

[2]) Ramsay u. Shields, Soc. **63**, 1102 (1893); Aston u. Ramsay, Soc. **65**, 167 (1894); Chem. N. **79**, 57; Guye, Arch. ph. nat. **31**, 38, 164 (1894); J. 1894, I, 33.

[3]) H. J. Fenton u. Jackson, Soc. 75, 575 (1899); Wohl, B. **31**, 2394 (1898); Bertrand, C. r. **129**, 341 (1899); Mc. Clealand, Soc. **99**, 1827 (1911).

[4]) C. r. **175**, 760 (1922); C. **1**, 388 (1923).

[5]) Innes, Soc. **113**, 410 (1918); C. **1**, 614 (1919); Heller, B. **56**, 1595 (1923).

[6]) Carrara u. Ferrari, G. **36**, 1, 124ff. (1906).

[7]) Hantzsch u. Oechslin B. **40**, 4341 (1907).

Digitized by Google

neues Individium hervorgeht. Demgegenüber würde die Vorstellung Greens, daß die Cellulose ein Glucoseanhydrid ist, bedeuten, daß Cellulose mit einem Glucoseanhydrid identisch ist, das entsprechend den bekannten unlöslichen Eigenschaften der Cellulose Neigung zur Assoziation, also Neigung zur Bildung von Molekülverbänden erwarten läßt.[1]) Wir möchten die Verschiedenheit der beiden Begriffe Polymerisation und Assoziation in Anwendung auf die Cellulose noch durch folgendes kennzeichnen: wäre es möglich, das Greensche Hexoseanhydrid zu synthetisieren, so würde die Eigenschaft zu assoziieren ohne weiteres in die Erscheinung treten. Ist aber die Cellulose eine polymere Anordnung eines Glucoseanhydrides, so würde die Synthese des Glucoseanhydrides für die Synthese der Cellulose unmittelbar noch nichts bedeuten, es wäre notwendig, durch chemische Operationen das Glucoseanhydrid zum Cellulosemolekül zusammenzuschließen.

Welcher Natur die Kräfte sind, die für das Zustandekommen von Molekülassoziationen verantwortlich sind, kann man im allgemeinen nicht übersehen. Man neigt dazu, hierfür Restvalenzen (Nebenvalenzen) verantwortlich zu machen. Während wir aber über die Bindungsverhältnisse in den polymeren Molekülen dank der Möglichkeit strukturchemischer Studien oft sehr genau informiert sind, beginnen wir erst langsam Begründungen für die Lokalisierung von Restvalenzen zu suchen.[2]) Die Unwissenheit über das Wesen der Assoziation kann nicht abhalten, mit dem gegebenen Begriff in der Polysaccharidchemie zu arbeiten. Die Assoziation ist eine verbreitete Erscheinung wohl definierter Moleküle. Gelänge es, durch eine quantitative Beweisführung ein natürliches Polysaccharid dieser Erscheinung zu unterstellen, so würde ein Fortschritt erreicht sein, auch ohne daß das Wesen der Assoziation erkannt ist. Übrigens wird es sich kaum empfehlen, das Wesen der Assoziation an unbekannten Stoffen zu ergründen. Hier müssen vorbereitende Studien an bekannten strukturchemischen Einheiten helfen, wie sie

[1]) Vollkommen gleichlautend würde naturgemäß die Erörterung auch für ein Bioseanhydrid sein. Ein polymerisiertes Bioseanhydrid würde Viewegs Auffassung, ein assoziiertes Bioseanhydrid vielleicht die Karrersche Auffassung sein (vgl. Anm. 1 S. 5).

[2]) Vgl. z. B. Pfeiffer, Vortrag, Z. Ang. **34**, 350 (1921).

Digitized by Google

etwa für die assoziierten Carbonsäuren schon seit einer Reihe von Jahren in Angriff genommen wurden.[1])

Wenn wir die moderne Systematik benutzen wollen, so sind die polymeren Formen, entsprechend der vorstehenden Definition, in die Klasse der Verbindungen erster Ordnung einzureihen, die assoziierten Formen zweckmäßig in die Klasse höherer Ordnung.

Man sollte in Zukunft mehr wie bisher bemüht sein, die Begriffe Polymerie und Assoziation auseinanderzuhalten. Es ist im Interesse klarer Vorstellungen, wenn in zweifelhaften Fällen die Ungewißheit hervorgehoben wird, wenn Umschreibungen wie „Polymerisation mit Hilfe von Restaffinitäten" und „Assoziation polymerer Grundkörper" vermieden würden.

Die in den vorliegenden Ausführungen oft benutzte Bezeichnung „strukturchemisch" ist stets nur auf die Verhältnisse bezogen, die sich ausschließlich durch die klassischen Hauptvalenzen (Strukturmolekel) wiedergeben lassen. Diese Beschränkung ist aus Gründen der Zweckmäßigkeit erfolgt, sie soll die Bedeutung der darüber hinausgehenden Valenzkräfte für die allgemeine Strukturchemie nicht verkennen, sie entspricht aber unserer Überzeugung, daß die Kenntnis der Gruppierung der Hauptvalenzen organischer Verbindungen der Möglichkeit eines Einblickes in die darüber hinausgehenden Valenzverhältnisse vorangehen wird.

Für die Erörterung über die Konstitution der Cellulose heben sich die drei Möglichkeiten: Polymerisationsprinzip, Assoziationsprinzip und Kondensationsprinzip hinreichend scharf ab. Daneben sind kombinierte Prinzipien, z. B. von Polymerisation und Assoziation, denkbar, in dem ein sich assoziierendes Molekül, etwa $C_{12}H_{20}O_{10}$, aus $C_6H_{10}O_5$ durch Polymerisation aufgebaut wäre: $C_{12}H_{20}O_{10} = (C_6H_{10}O_5)_2$, so wie auch z. B. ein kombiniertes Prinzip von Kondensation und Assoziation, in dem ein durch Kondensation mehrerer Glucosemoleküle entstandenes Cellulosemolekül assoziierende Eigenschaften besitzt.[2])

Die vorangestellte Erörterung der Aufbaumöglichkeiten weist den Weg für die experimentelle Untersuchung. Das Kon-

---

[1]) Pfeiffer, B. 47, 1596 (1914).
[2]) Hess, Z. El. Ch. 26, 246 (1920).

Digitized by Google

densationsprinzip könnte für den Celluloseaufbau ausscheiden, wenn der Nachweis der quantitativen Depolymerisierbarkeit der Cellulose erwiesen würde, und zwar müßte die Frage desto eindeutiger zu entscheiden sein, je niedriger das Molekulargewicht des Depolymerisationsproduktes sein würde. Die Entscheidung der Frage, ob Polymerisation oder Assoziation muß desto eindeutiger ausfallen, je weiter die Dissoziation in Lösungsmitteln durch Molekulargewichtsbestimmungen zu verfolgen ist. Das Polymerisationsprinzip würde gänzlich aufzugeben sein, wenn das Molekulargewicht der Cellulose von der Größe eines Glucoseanhydrides $C_6H_{10}O_5$ gefunden würde, und zwar in solchen Lösungen, aus denen sich die Cellulose in chemisch unveränderter Form wieder abscheidet.

Die Schwierigkeit für die konstitutive Celluloseuntersuchung ist einerseits in der Unlöslichkeit der Substanz in indifferenten Lösungsmitteln, andererseits in dem Mangel einer scharfen Erkennungsmethode chemisch unveränderter Cellulose begründet. So haben Anschauungen über das Verhältnis von natürlicher Cellulose zu den Produkten der Quellung (Mercerisation), der Fällung aus basischen und sauren Lösungen, zu den Verseifungsprodukten ihrer Ester und schließlich den Acetylierungsprodukten sich nur auf unsicherer experimenteller Grundlage erheben können. Da, wo ausgesprochen ist, daß Celluloseester (Acetylcellulose[1]), Nitrocellulose[2])) normale Veresterungsprodukte der Cellulose ohne sekundären Abbau sind, fehlt bisher ebenso die experimentelle Begründung, wie für die Behauptung, daß die aus ihren Kupferlösungen abgeschiedene Cellulose mit natürlicher Cellulose identisch ist. Es stehen diesen Behauptungen so viele experimentelle Erfahrungen widersprechend gegenüber, daß sie erst nach gründlicher Prüfung der Erfahrung ernstlich erwogen werden können.

So sind namentlich in letzter Zeit Ansichten über Abscheidungsformen der Cellulose, über Hydratcellulose[3]), Hydrocellu-

---

[1]) Berl u. Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 38 (1907).

[2]) Z. B. Piest, Die Cellulose. Stuttgart 1910, S. 50.

[3]) Heuser, Lehrbuch d. Cellulosechemie. 2. Aufl. 1923, S. 19.

Digitized by Google

lose[1]), über Oxycellulose[2]) geäußert worden, aber die Begründung der Ansichten ist wenig überzeugend, neues Versuchsmaterial überhaupt nicht oder nur unwesentliches geliefert worden. Der Mangel an einem geeigneten Erkennungsmittel für Cellulose stört jeden Versuch, eine Systematik für die Cellulosechemie zu begründen. Man ist auf äußere Merkmale angewiesen, die oft unwesentlich sind und das richtige kaum zu treffen scheinen. Die Frage nach einer sicheren Erkennungsmethode für Cellulose und die Frage nach den Veränderungen, die die Cellulose in ihren Lösungen erleidet, sind eng miteinander verknüpft. Nur alkalische und saure Mittel veranlassen die Lösung der Cellulose. Aber diese Mittel sind chemisch nicht indifferent gegen Kohlenhydrate und man hat mit ihrem chemischen Eingriff in das Cellulosemolekül zu rechnen. Wo liegt die Grenze zwischen lösender Wirkung dieser Medien im physikalischen Sinne und dem chemischen Eingriff? Wo liegt die Grenze zwischen dem Einfluß strukturchemischer und dem physikalischer Art auf die Lösungsvorgänge offenbar verschiedener Cellulosepräparate?

Auch in kolloidchemischer Beziehung ist die vorliegende Frage wichtig. Physikalische und kolloidchemische Eigenschaften sind Folgeerscheinungen des strukturchemisch umgrenzten Moleküles.[3]) Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Versuche begründen die Möglichkeit zur Bestimmung dieser Umgrenzung, sie liefern uns die Antwort auf die Frage nach dem durch Hauptvalenzen definierten Molekulargewicht der Cellulose in ihren Lösungen. Sie erlauben den Nachweis für das Verhältnis natürlicher Fasercellulose zu „Hydratcellulose" und sie begründen eine Auffassung für die „Hydrocellulosen".

In Kapitel A ergab die Auswertung nach dem Massenwirkungsgesetz, daß die Cellulose in diesen Lösungen nicht nur in dem Äquivalenzverhältnis $\frac{1\,Cu}{1\,C_6H_{10}O_5}$ reagiert, sondern sich auch so verhält, als ob sie bis zu $C_6H_{10}O_5$ aufgelöst ist. Es fragt sich zuerst, ob diese Auflösung eine *echte* ist. Gewisse Beobachtungen, auf die erst weiter unten eingegangen werden

[1]) Pringsheim, Cellulosechemie 2, 61 (1921); Heuser, Cellulosechemie 3, 90, 91 (1922); 4, 13 (1923).

[2]) Pringsheim, Cellulosechemie 2, 61 (1921).

[3]) Vgl. Zsigmondy, Z. phys. Ch. 98, 36 (1921).

Digitized by Google

kann, sprechen gegen die Auffassung. Aber die sorgfältig durchgeprüfte Massenwirkungsbeziehung fordert ein Sonderdasein dieser Gruppen. Wir folgern, daß die nach dem Massenwirkungsgesetz eindeutig zu erkennende Größe $C_6H_{10}O_5$ die größte durch Hauptvalenzen umschriebene Einheit (Strukturmolekel) der Cellulose ist und behalten uns die Frage vor, ob diese Struktureinheiten in den Schweizer-Lösungen noch durch andere Valenzkräfte als Hauptvalenzen zueinander in Beziehung stehen, die die Massenwirkungsbeziehung nicht beeinflussen.

Die zweite wesentliche Frage richtet sich auf das Verhältnis gewachsener Cellulose zu dem aus Kupferamminlösungen abgeschiedenen Material. Es ergab sich aus Röntgenaufnahmen, daß das aus den Kupferamminlösungen angegebener Konzentrationen abgeschiedene Material, ebenso wie die Baumwolle mikrokrystallin ist. Der oberflächliche Vergleich des Röntgenbildes der Cellulose mit dem des abgeschiedenen Materiales hat eine gewisse Ähnlichkeit ergeben (Übereinstimmung der Ausmessung der stärksten Kreise der Diagramme auf 2—3 Proc., vgl. I und II der beigegebenen Tafel). Nach Aussage von Herrn Dr. H. Mark wird eine eindeutige Identifizierung erst möglich sein, wenn auch andere Parameter der Diagramme verglichen sind. Wir glauben aber hervorheben zu können, daß der krystalline Zustand des aus Kupferlösung gefällten Materials, für das in der Lösung hydrolytische Veränderungen ausgeschlossen werden konnten, und die praktische Identität der Hauptparameter der Diagramme durchaus für die Annahme sprechen, daß in dem gefällten Material Cellulose vorliegt. Wenn so in der Röntgenmethode ein Mittel gegeben ist, um Identifizierung von Cellulosepräparaten vorzubereiten, so muß darauf hingewiesen werden, daß über die Einheitlichkeit der Präparate diese Methode noch nichts auszusagen vermag. Beimengungen amorpher Art entgehen der Beurteilung. Hier liefert unsere Meßmethode in Kupferamminlösung eine ausgezeichnete Ergänzung. Die scharfe Reproduzierbarkeit unserer Messungsreihen beweist, daß die aus Kupferlösung unter den angegebenen Kautelen gefällte Cellulose chemisch einheitlich ist.

Danach glauben wir die in den Schweizer-Lösungen erkannten Gesetzmäßigkeiten auch auf die Struktur des natürlichen Fasermateriales übertragen zu können und folgern in

Digitized by Google

Berücksichtigung der reversibel verlaufenden Auflösbarkeit der Cellulose in Kupferlösung, daß auch die natürliche Faser aus den strukturchemischen Einheiten $C_6H_{10}O_5$ besteht. Cellulose ist hiernach im strukturchemischen Sinne ein Glucoseanhydrid.

Es offenbart sich im Zusammenhang mit unsern Ausführungen auf S. 107 die allgemein für das Polysaccharidchemie bemerkenswerte Folgerung, daß für die Cellulose der Begriff der Polymerisation, wie er oben beschrieben worden ist, als Aufbauprinzip nicht mehr in Frage kommt. Auch das Kondensationsprinzip ist für die Cellulose endgültig zu verlassen. Wir können für die Cellulose nur den Begriff der Assoziation (Dissoziation) heranziehen. Die dritte eben erörterte, bereits vor 16 Jahren von Green diskutierte, indessen von den meisten Forschern unberücksichtigt gebliebene, bzw. abgelehnte[1]) Möglichkeit eines Glucoseanhydrides hat sich nach unsern Ergebnissen als das für die Cellulose allein in Frage kommende Aufbauprinzip herausgestellt, allerdings eines Glucoseanhydrides, das mit der typischen Eigenschaft starker Assoziation begabt ist, wie unten ausgeführt wird.

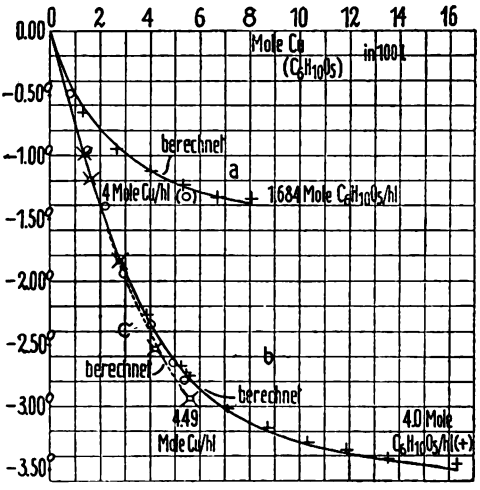


Fig. 14. Drehwertskurven für Cellulose A in Kupferamminlösung bei NaOH-Zusatz (vgl. die entsprechenden Cellulosekurven Fig. 3 S. 10).

Die Kupferamminmethode hat ferner die Aufklärung des Verhältnisses von Cellulose zu den Verseifungsprodukten von Acetat A und Ost'scher Acetylcellulose ermöglicht[2]). Die Kurven

[1]) z. B. Pringsheim, Polysaccharide 2. Aufl. S, 221.; vgl. Anm. 1 S. 2.

[2]) Eine Heranziehung der Kupferamminmethode für die Frage der Identifizierung bzw. der Unterscheidung verschiedener Cellulosearten und bisher exakt kaum vergleichbarer pflanzlicher Produkte, die man der Cellulosegruppe zugerechnet hat, behalten wir uns ausdrücklich vor.

Digitized by Google

in Fig. 14 *a* und *b* S. 111 geben das Ergebnis der Messungsreihen (vgl. Versuchsteil S. 28) des dem Acetat A zugrundeliegenden Kohlenhydrates (Cellulose A) wieder. Es besteht eine praktische Übereinstimmung mit Cellulose, die hier durch den Vergleich der gewonnenen Konstanten k und K veranschaulicht sein soll.

	k	K
Cellulose	−1,152	0,6035
Kohlenhydrat aus Acetat A (Cellulose A)	−1,1536	0,6915

Der nachgewiesenen chemischen Identität steht eine bisher vorläufige Ausmessung des Röntgenogramms nicht entgegen. Wie auf S. 48 schon erwähnt ist, liefert das reine Verseifungsprodukt ein scharfes Röntgendiagramm. Die bisher vorliegenden Ausmessungen besagen eine Übereinstimmung auf 1—3 Proc. mit dem Diagramm der gewachsenen Faser und dem des aus Kupferamminlösung gefällten Präparates (vgl. die Figuren I, II und III der beigegebenen Tafel). Indessen muß die endgültige Entscheidung über den krystallographischen Vergleich ergänzenden Messungen vorbehalten bleiben. Wir geben von den drei Röntgenaufnahmen[1]) nach Debye-Scherrer je zwei verschieden belichtete Kopien wieder, da die schwächeren äußeren Ringe, neben den starken inneren Ringen in der Abbildung nur durch verschiedenes Kopieren erkennbar werden. In dem vierten Röntgenbild ist vergleichsweise ein makroskopisch krystalliner Körper aufgenommen, nämlich das Celloglucosan.

Auch die Messung des dem Ostschen Acetat zugrundeliegenden Kohlenhydrats in Kupferamminlösung zeigt die Identität mit Cellulose:

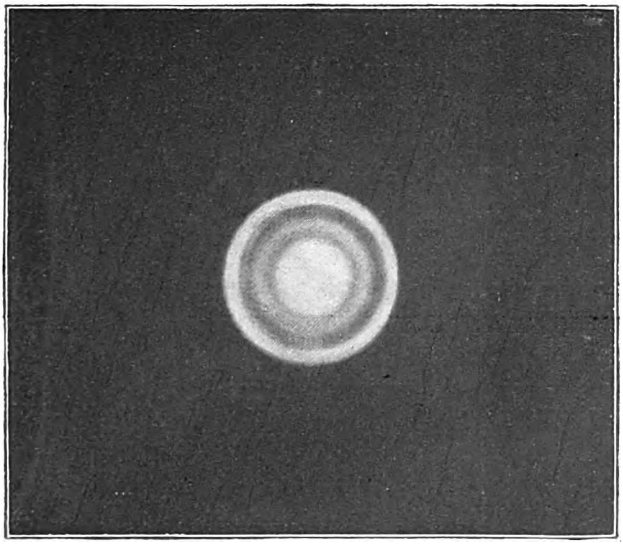
In 100 Liter waren gelöst 881 Mole NH_3, 25 Mole NaOH, 4 Mole $C_6H_{10}O_5$; dazu kamen

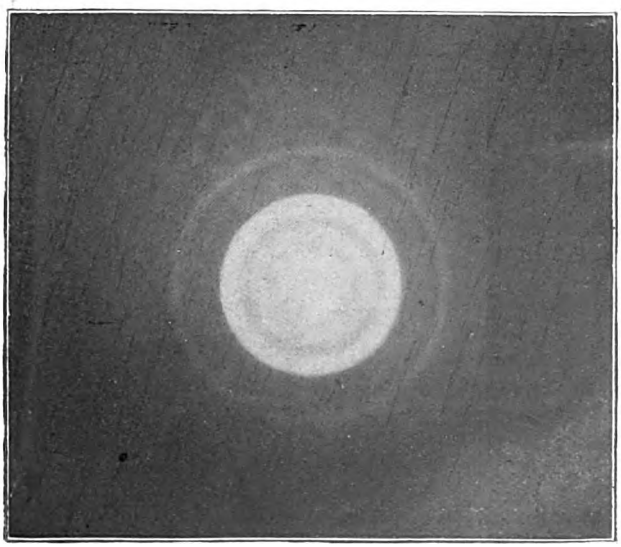
	Mole $Cu(OH)_2$	$-\alpha_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$[2])	$-k_{1,3}$	K
1.	11,66	3,33		−1,110	0,672
2.	2,57	3,08	3,109		
3.	3,48	2,22			

[1]) Die Aufnahmen und ihre vorläufigen Auswertungen verdanken wir den Herren Privatdozent Dr. M. Polanyi und Dr. H. Mark vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie. Im Versuchsteil ist ein Bericht von Herrn Dr. Mark wiedergegeben.

[2]) Die Berechnung erfolgte mit Hilfe des Ansatzes S. 23—24.

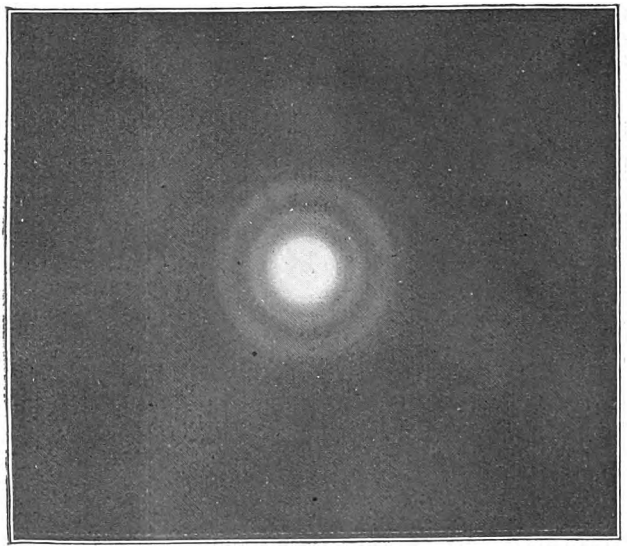
Digitized by Google

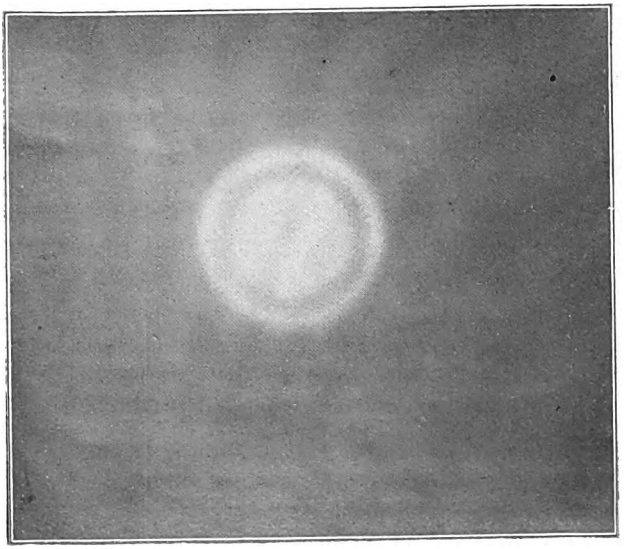




I. Cellulose, gewachsene Faser.

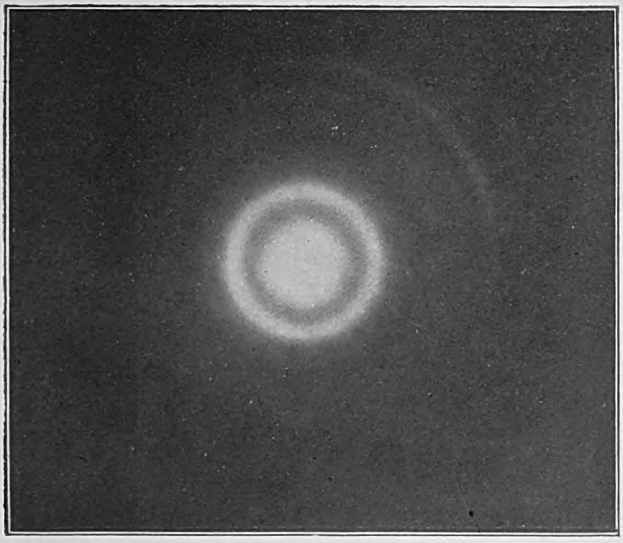
Digitized by Google

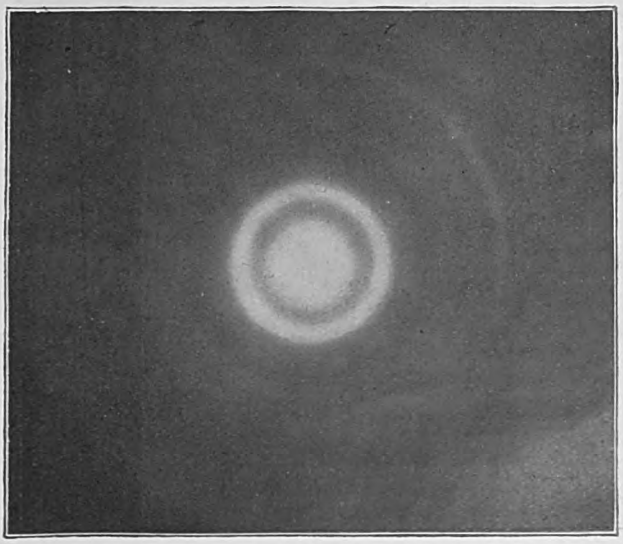




II. Cellulose, gefällt aus Kupferlösung.

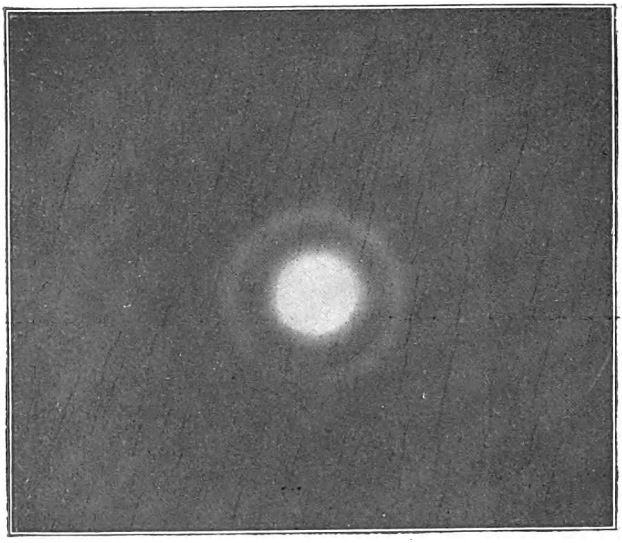
Digitized by Google

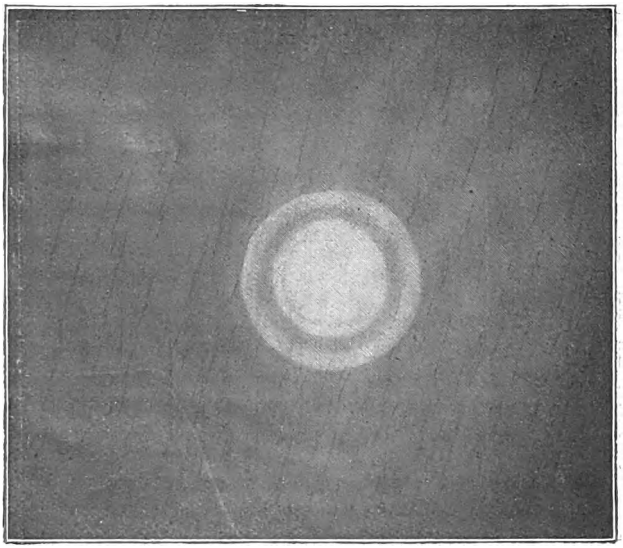




III. Cellulose, erhalten durch Verseifen des nach der Acetylchloridmethode dargestellten Acetates (Cellulose A).

Digitized by Google





IV. Celloglucosan aus Cellulose, makrokristallin.

Digitized by Google

Es mag aus methodisch interessierenden Gründen hier hervorgehoben sein, daß man die Reinheit der Präparate gut durch ihre Drehwerte in Kupferamminlösung kontrollieren kann. Man findet hier die Empfindlichkeit von Drehwertskonstanten wieder, wie man sie seit langem allgemein für die Zucker- und Kohlenhydrate kennt, und die oft für Identifizierungen zuverlässiger sind, als Schmelzpunkte, Krystallformen und andere Merkmale.

Die Identifizierung des Kohlenhydrates A mit Cellulose durch die Untersuchungen in den Kupferamminlösungen haben wir noch ergänzt,

1. durch den Vergleich der Drehwerte in Alkali:

Cellulose	Kohlenhydrat aus Acetat A (Cellulose A)
$[\alpha]_{\lambda=435,8}$ = etwa − 20°	$[\alpha]_{\lambda=435,8}$ = etwa − 24°.

2. durch Analyse der Alkaliverbindungen, sowie der Alkali-Kupferverbindungen. Die Verbindungen mit Alkali wurden durch Ausfällen der alkalischen Lösungen von Cellulose mit Alkohol erhalten, die Verbindungen mit Alkali und Kupfer durch Ausfällen der Lösungen in Kupferamminhydroxyd mit überschüssiger Natronlauge:

	Cellulose	Cellulose A
Zusammensetzung	$(C_6H_9O_5)Na$	$(C_6H_9O_5)Na$
	$+ x H_2O$	$+ x H_2O$
	$[(C_6H_8O_5)_2Cu]Na_2$	$[(C_6H_8O_5)_2Cu]Na_2$
	$+ x H_2O$	$+ x H_2O$

3. Herr Pringsheim hat auf eigenen Wunsch die enzymatische Untersuchung übernommen und wird darüber an anderer Stelle berichten. Er hat gefunden, daß unser Kohlenhydrat durch spezifische, auf die Cellulose eingestellte Bakterien, die andere Kohlenhydrate verschmähen, wie Cellulose vergoren wird[1]).

4. Cellulose und Cellulose A geben die gleichen Jodreaktionen: blauviolette Färbung beim Betupfen der festen Substanzen mit Chlorzinkjod, Dunkelblaufärbung der aus Alkalilösung mit Säure frisch gefällten Präparate mit Jodjodkaliumlösung.

5. Cellulose und Cellulose A geben beide Cellobiose (vgl. S. 141).

[1]) Z. Ang. 35, 349 (1922).

Digitized by Google

Die strukturchemische Identität von Cellulose und den Verseifungsprodukten der Acetylierungen nach Ost sowie Hess und Weltzien beweisen, daß diese Acetylierungen typische Veresterungsvorgänge sind, bei denen — natürlich unter den angegebenen Kautelen — sekundäre Einflüsse strukturchemischer Art wie Acetolyse und Depolymerisation nicht mehr in Frage kommen[1]):

Cellulose ⇌ Triacetylcellulose.

Die im Abschnitt B für das Acetat A sowie höchstwahrscheinlich auch für das Trimethylat beschriebenen Eigenschaften erlauben also ohne weiteres Folgerungen für die Cellulose. Die meßbaren Molekulargewichte der Ester und Äther können auch als Kriterium für die strukturchemische *Dis*kontinuität der unlöslichen Cellulose herangezogen werden[2]). Aus dem wechselnden Assoziationsgrad des Celluloseacetates und -methylates in einem und demselben Lösungsmittel müssen wir den Schluß ziehen, daß das niedrigst aufgefundene Molgewicht noch nicht der reellen strukturchemischen Abgrenzung entspricht. Diese Folgerung wird durch die nachgewiesene Dispersität der gewachsenen Faser in Form einer Kupferverbindung bis zu einer chemischen Einheit der Größe $C_6H_{10}O_5$ und der chemischen Identität der durch Säuren wieder abgeschiedenen Substanz mit Cellulose bestätigt. Cellulose zeigt also, je nach Umständen verschiedene Molargewichte, die durch verschiedene Assoziation (Aggregation) der Strukturmolekeln $C_6H_{10}O_5$ hervorgerufen sind. Die nachgewiesene strukturchemische Diskontinuität der unlöslichen Cellulose veranlaßt schließlich die Folgerung, daß auch die Ursache der Unlöslichkeit der Cellulose selbst, in neutralen Medien, durch die Assoziationsfähigkeit des Moleküls $C_6H_{10}O_5$ verursacht ist.

[1]) Diese Identifizierung beweist auch wiederum, daß Cellulose nicht optisch kompensiert ist, vgl. Béchamp C. r. 99, 1027 (1884); Hönig u. Schubert, M. 6, 708 (1885), 7, 463 (1886); Croß u. Bevan, Chem N. 63, 66 (1891); Hanausek, Ch. Z. 18, 441 (1894); Hühn, Diss. Münster 1911, S. 55. Willstätter, Z. Ang. 32, 332 (1919). Hess u. Messmer, B. 54, 834 (1921).

[2]) Für ein strukturchemisches Kontinuum ist auch K. Freudenberg noch vor kurzer Zeit eingetreten, wenn er für die Cellulose ein regelmäßiges „Maschenwerk" ringförmiger Komplexe, die durch O-Brücken miteinander verbunden sind, verlangte. B. 54, 771 (1921).

Digitized by Google

Die Cellulose liefert also ein typisches Beispiel organischer Art dafür, daß unlösliche Eigenschaften und die Fähigkeit zur Assoziation kein strukturell hochmolekulares Gebilde vorauszusetzen braucht. Diese Eigenschaften werden vielmehr auf typische Atomgruppen zurückzuführen sein. Der Vergleich der Cellulose mit bekannten ihr isomeren Glucoseanhydriden z. B. dem aufgefundenen Celloglucosan deutet an, daß die starke Neigung zur Assoziation und Unlöslichkeit mit auf eine spezifische Lagerung einer, vielleicht auch zweier Sauerstoffbrücken zurückgeführt werden muß. Eine nähere Umschreibung der Lagerung dieser Brücken ist nach unserer Auffassung z. Zt. noch nicht möglich. Setzt man voraus, daß die von Irvine und seinen Schülern erhaltene Trimethylcellulose ohne strukturchemische Veränderung entstanden ist, eine Voraussetzung, die bei der Bedeutung des Versuches einer eingehenden Prüfung bedarf, und setzt man weiterhin voraus, daß die gewiß nicht lückenlose Beweisführung für die aus Trimethylcellulose entstehende Trimethylglucose als eine 2, 3, 6-Trimethylglucose zutreffend ist, so würden die in Frage stehenden Brückenlagen sich ergeben zu:

$$CH_2(OH).CH.CH.CH(OH).CH(OH).CH.$$

Aber manche Gründe, die sich uns aus der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Acetylcellulose A ergeben haben, sprechen nicht zugunsten der angegebenen Formulierung. Es scheint, daß der Übergang von Cellulose zu Glucose durch noch nicht bestimmbare Umlagerungen verschleiert ist. Wir werden später auf diese Frage zurückkommen.

Nachdem Cellulose als ein zu Assoziation neigendes Glucoseanhydrid erkannt ist, liegt es nahe, sich die Assoziation des Cellulosemoleküles unter Beteiligung basisch wirkender Sauerstoffatome (Ätherbrücken) und sauer wirkender OH-Gruppen nach Art eines folgenden Typus vorzustellen, wobei *R* den Rest $C_6H_7(>O)(OH)_2$ bedeuten soll:

$$\ldots HO{-}R{>}O \ldots HO{-}R{>}O \ldots HO{-}R{>}O \ldots$$

Die unter vollkommener Auflösung erfolgende Bildung der Cellulose-Kupferverbindung würde die Absättigung der Nebenvalenzen[1]) recht wohl verständlich machen.

[1]) Vgl. Hess, Z. El. Ch. 26, 247 (1920).

Digitized by Google

$$\begin{matrix}\ldots O< \\ \ldots O<\end{matrix}\left\{C_6H_7(OH)\right\}\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\ldots\overset{\downarrow}{O}<\left\{C_6H_7(OH)\right\}\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\ldots\overset{\downarrow}{O}\left\{C_6H_7(OH)\right\}\begin{matrix}OH\ldots \\ OH\ldots\end{matrix}$$

$$+\left[Cu(NH_3)_4\right]^{++}+3\ OH^- \longrightarrow \left[\begin{matrix}O< \\ O<\end{matrix}\left\{C_6H_7(O-)\right\}\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}>Cu\right]^{-}\ ^{1})+3\ H^2O \text{ usw.}$$

Diese Deutung könnte auch das amphotere Verhalten der Cellulose gegenüber Alkali und Säure und schließlich ihr Verhalten gegenüber Neutralsalzen ($ZnCl_2$ usw.) verständlich machen.

Bei dem Versuch, die Assoziation der Cellulosemolekel zu begründen, wollen wir nicht in die Frage eingreifen, ob, wie oben angedeutet ist, Assoziation durch Nebenvalenzbindung wiederzugeben, richtig ist. Die Frage greift über den Rahmen der Cellulose hinaus. Es steht offenbar nichts im Wege, Nebenvalenzen anzunehmen, wie wir es früher schon getan haben. Wir sind aber der Meinung, daß damit nichts Erschöpfendes gesagt ist. Es soll dadurch nur ein Anschluß an Vorstellungen viel erörterter Art angeknüpft sein und die Cellulose aus ihrer isolierten Sonderstellung bekannten Erscheinungen anzugliedern versucht werden. Wir glauben im voranstehenden den Nachweis dafür erbracht zu haben, daß es jedenfalls keine Strukturvalenzen sind, die über die Einheit $C_6H_{10}O_5$ hinaus in der festen Cellulose wirksam sind [2]).

Schließt man sich unserer Beweisführung der reversiblen Dissoziation von Cellulose in Kupferlösung an, so reihen sich unsere Beobachtungen auch bezüglich der Molekülassoziation ihrer Ester und Äther in den verschiedenen Lösungsmitteln an wohl untersuchte Erscheinungen bekannter Moleküle. Anzuführen sind hier alle die Beispiele organischer Art, in denen eine Molekel von strukturchemischer Begrenzung zu Molekülasso-

---

[1]) Man kann vermuten, daß die Anionen durch Nebenvalenzbindung stark hydratisiert sind. Wir prüfen dies.

[2]) Da nach unseren Ergebnissen die Cellulose reversibel zu der Strukturmolekel $C_6H_{10}O_5$ zu dissoziieren vermag, so ergibt sich ohne weiteres, daß eine besondere Bezeichnung für die dissoziierte Einzelmolekel $C_6H_{10}O_5$ nicht einzuführen ist (vgl. Anm. 5, S. 4). Wir heben dies hervor, weil wir früher anderer Ansicht waren [Hess und Wittelsbach, Z. El. Ch. 26, 245 (1920), Helv. chim. acta 3, 868 (1920)]. Eine analoge Vorstellung bedeutet die später von Karrer [Helv. chim. acta 3, 620 (1920), Cellulosechemie 2, 125 (1921), Helv. chim. acta 5, 187 (1922)] entwickelte Ansicht. Für die depolymerisierte Cellulosemolekel möchte Karrer im Anschluß an seine Cellobioseanhydrid-Hypothese den Ausdruck „Cellosan" eingeführt wissen.

Digitized by Google

ziation neigt. Da Assoziation und kolloidaler Zustand eng miteinander verknüpft zu sein scheinen, in der Art, daß bei einem gewissen Assoziationsgrad der Strukturmolekel kolloidale Eigenschaften ihrer Lösungen auftreten, so handelt es sich im Prinzip auch um die Anführung solcher organischer Stoffe, die neben ihrer Fähigkeit zur Lösung in molekular-dispersem Zustand Neigung zu Lösungen in kolloidalem Zustand zeigen[1]).

In diesem Sinne ist hier der grundlegenden Arbeiten F. Kraffts[2]) über das Lösungsverhalten von Fettsäuren und Seifen zu gedenken. Während die fettsauren Salze in absolutem Alkohol normal, d. h. der strukturchemischen Begrenzung entsprechend gelöst sind, sind sie in Wasser teilweise[3]) zu Molekülverbänden assoziiert. Die freien Carbonsäuren sind z. B. in verschiedenen Lösungsmitteln teilweise bimolekular assoziiert gelöst[4]). Den Seifen entsprechend verhält sich Hexadecylaminchlorhydrat[5]), es ist in absolutem Alkohol monomolekular gelöst, in Wasser stark assoziiert, oft zu nicht mehr bestimmbarer Molgröße.

Ähnliches ist für einige Farbstoffe nachgewiesen worden. Rosanilinchlorhydrat, Methylviolett und Methylenblau zeigen in Alkohol das normale Molekulargewicht, in Wasser sind diese Farbstoffe stark assoziiert[6]). Benzopurpurin und Kongorot sind in Wasser annähernd monomolekular gelöst, unter Umständen tritt Assoziation bis zum kolloiden Zustand ein[7]). Indigo[8]) ist in Anilin monomolekular, in Paratoluidin bimolekular, in Wasser kann er leicht kolloidal[9]) zu großen Molekülkomplexen gelöst werden. Hier ist ferner das

[1]) I. W. Pickering, C. r. **120**, 1348 (1895).

[2]) Krafft u. Strutz, B. **29**, 1328, 1334 (1896). Krafft, B. **32**, 1584 (1899). Krafft u. Vigelow, B. **28**, 2573 (1895). Moore u. Parker, Am. J. of physiology **7**, 261 (1902); vgl. auch M. G. Laing Soc. **113**, 435 (1918). C. 1919 I, 606.

[3]) Vgl. die Arbeiten Mc. Bains und seiner Mitarbeiter, Literatur bei E. Kieser u. H. Zocher, Kolloidchemische Beihefte **17**, 191 (1923).

[4]) Pfeiffer, B. **47**, 1596 (1914). Waentig und Peschek, Z. physik. Ch. **93**, 529 (1919).

[5]) Krafft u. Strutz, B. **29**, 1328, 1334 (1896). Für unsere Begründung der Unlöslichkeit der Cellulose (vgl. S. 114/115) lassen sich vergleichsweise auch die Vorstellungen Reychlers heranziehen, der die Unmöglichkeit der monomolekularen Lösungen von Seifen in Wasser durch Assoziation zu hochmolekularen Komplexionen erklärt. Koll. Zeitschr. **12**, 277 (1912), **13**, 252 (1913),

[6]) Krafft, B. **29**, 1334 (1896), B. **32**, 1610 (1899).

[7]) Bayliss, Koll. Zeitschr. **6**, 23 (1910). Donnan u. Harres, Soc. **99**, 1555 (1910). Biltz u. Vegesack, Z. physik. Ch. **73**, 490 (1910). Biltz u. Pfenning, Z. physik. Ch. **77**, 91 (1911). Biltz, Z. physik. Ch. **83**, 625 (1913).

[8]) Beckmann u. Gabel, B. **39**, 2611 (1906).

[9]) Möhlau u. Zimmermann, Z. f. Farben und Textilchemie **2**, 25 (1903), C. 1903, I 640.

Digitized by Google

Tannin anzuführen, dessen strukturchemische Begrenzung durch Fischers und Freudenbergs Arbeit im großen und ganzen als festgelegt angesehen werden darf. In Wasser und Eisessig ist Tannin höher molekular gelöst als der chemischen Struktur entspricht. Nach einer Arbeit von Paternò und Salimei[1]) ist Tannin in diesen Medien kolloidal gelöst. Die Fähigkeit der Tanninmolekel zur Assoziation ergibt sich auch aus einer Arbeit von Navassart[2]), wo die Abhängigkeit des spez. Drehwertes von der Lösungskonzentration beschrieben ist.

Wie weit Eiweißsubstanzen und Kautschukarten dem Assoziationsprinzip gehorchen, läßt sich noch nicht übersehen. Es hat aber den Anschein, als ob auch diese Stoffe — für den Kautschuk findet sich dies in den Arbeiten von Harries wiederholt angegeben[3]) — begrenzte strukturchemische Moleküle besitzen, deren Kolloidnatur durch Neigung zu Molekülassoziation begründet sein mag.[4])

Der wechselnde Assoziationsgrad der Cellulose bzw. ihrer Substitutionsderivate (Essigsäure, Alkyläther, Kupferalkoholat) deutet an, daß man mit der Bewertung von Molgewichtsbestimmungen auch anderer Polysaccharide wird vorsichtig sein müssen. Man wird aus diesen Molargewichtsbestimmungen kaum mit Sicherheit auf die strukturchemische Abgrenzung schließen können; sie kann durch Assoziation vorgetäuscht sein. Es ist ein glücklicher Zufall, daß das spez. Verhalten von Cellulose gegen Kupferlösung eine Methodik zu gewinnen erlaubt hat, um ihre bei der Raoultschen Methode verschleiert gebliebene strukturmolekulare Einheit zu erkennen.[5]) Für

---

[1]) Paternò u. Salimei, Koll. Zeitschr. **13**, 81 (1913).

[2]) Navassart, Kolloidchemische Beihefte **5**, 301 (1914).

[3]) Vgl. Harries, A. **383**, 222 (1911), Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, Berlin, Springer 1919, S. 231; B. **56**, 1048 (1923). Vgl. auch Pummerer, B. **55**, 3458 (1922).

[4]) R. O. Herzog, Z. Ang. **35**, 697 (1922); Vortrag Deutsche Chemische Gesellschaft 14. V. 1923; B. **56A**, 74 (1923).

[5]) Es mag hervorgehoben sein, daß wir uns gelegentlich der Wiedergabe der Molgewichtsbestimmungen unseres Acetates in Eisessig, vgl. B. **54**, 1872 (1921), Schlußfolgerungen für das Mol.-Gew. der Cellulose enthalten haben. Erst von anderer Seite sind Folgerungen gezogen worden, da unser Ergebnis mit der zurzeit modernen Hypothese über die Auffassung der Cellulose als polymerisiertes Bioseanhydrid in Einklang zu stehen schien. E. Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie 2. Aufl. S. 202; H. Pringsheim, Polysaccharide 2. Aufl. S. 223.

Digitized by Google

andere Polysaccharide scheinen die Verhältnisse viel schwieriger; hier fehlt offenbar noch die Methode, um über die unbefriedigenden Deutungsmöglichkeiten für die Versuchsergebnisse der Raoultschen Molargewichtsermittelung herauszukommen.[1]) P. Karrer[2]) hat sich bemüht, durch Heranziehen der Verbrennungswärmen und der Doppelverbindungen mit Metallhydroxyden eine Ergänzung der Molgewichtsbestimmung zu gewinnen. Aber auch hier scheint uns die Möglichkeit einer bindenden Schlußfolgerung zu fehlen.

Für die Cellulose sei bemerkt, daß die Berücksichtigung der Verbrennungswärme und ihrer Alkalidoppelverbindungen zu einer Bestätigung unserer Beweisführung dienen könnte. Die Analyse der Alkaliverbindung der gefällten Cellulose führt zu einem Atom Natrium auf $1\,C_6H_{10}O_5$. Die Verbrennungswärme der Cellulose (1 g = 4185 cal) ist identisch mit der Verbrennungswärme des ihr nach unsern Versuchsergebnissen strukturisomeren Lävoglucosans (1 g = 4181 cal). Wir möchten diesen vorgeschlagenen Methoden aber keine unbedingte Beweiskraft zusprechen. Denn einerseits kann es sich bei dem Verhältnis von Metall zu Kohlenhydrat um ein Äquivalenzverhältnis und nicht um ein Molekülverhältnis handeln. Dies geht aus der Analyse der Normannschen Kupfer-Alkaliverbindung hervor, $(C_{12}H_{16}O_{10}Cu)Na_2$, woraus die reagierende Einheit im Sinne Karrers als $C_{12}H_{20}O_{10}$ angesehen werden könnte, während bereits die Äquivalenzprobe in Lösung das Reaktionsverhältnis: $1\,Cu : 1\,C_6H_{10}O_5$ zu erkennen gibt. Andererseits ist auch die Heranziehung der Verbrennungswärme trotz der auffallenden Übereinstimmung nicht überzeugend genug, da andere Glucoseanhydride, was übrigens nicht auffallend ist, eine von Cellulose und Lävoglucosan verschiedene Verbrennungswärme zeigen.[3])

Zum Schluß sei es uns gestattet, zur Bewertung der Diskussion von Röntgenbildern der Polysaccharide ein kurzes

[1]) Z. B. Karrer u. Bürklin, Helv. chim. acta V, 184 (1922); Karrer, B. 55, 2862 (1922); Pringsheim u. Dernikos, B. 55, 1440 (1922); Pringsheim u. Goldstein, B. 56, 1521 (1923).

[2]) Karrer, Helv. chim. acta 6, 687, 811 (1921); Cellulosechemie 2, 125 (1921); Z. Ang. 35, 85 (1922); Helv. chim. acta 6, 396 (1923); B. 55, 2854 (1922).

[3]) Karrer, Helv. chim. acta 6, 397 (1923); Brigl, H. 122, 251 (1922).

Digitized by Google

Wort zu sagen. So wichtig diese Methode für die Entscheidung der Frage ist, ob eine Substanz krystallin oder amorph, oder auch für Identitätsfragen ist, so verfehlt wäre die Annahme, aus den Röntgenbildern einen eindeutigen Schluß über die strukturchemische Abgrenzung eines komplizierten organischen Moleküles ablesen zu können.[1])

Wenn die röntgenologische Diagnostik zu erkennen gestattet, daß 4 Gruppen $C_6H_{10}O_5$ in der festen Cellulose zusammengefaßt sind, so folgt über die Art des Zusammenschlusses durchaus nichts Bestimmtes. Es ist eine irrtümliche Auffassung, wenn die referierende Literatur hervorhebt, daß aus den Röntgenausmessungen hervorginge, daß die Cellulose das Molekulargewicht $(C_6H_{10}O_5)_4$ besitzt. Die den Organiker zunächst angehende Festlegung des strukturchemischen Moleküles ist durch die Bestimmung des Elementarwürfels nicht gegeben.[2]) Man kann vielleicht annehmen, daß das Molekulargewicht im strukturchemischen Sinne nicht über den Elementarkörper hinausreicht, man kann aber sicher nicht entscheiden, ob die Anteile $C_6H_{10}O_5$ im Elementarkörper strukturchemisch diskontinuierlich als solche oder zu Gruppen $(C_6H_{10}O_5)_2$ oder zu $(C_6H_{10}O_5)_4$ vereinigt sind. Aus unserer Beweisführung geht hervor, daß die im Elementarwürfel aus Symmetriegründen anzunehmenden Gruppen $C_6H_{10}O_5$ strukturchemische Einzelmoleküle sind, die durch irgendwelche Valenzkräfte anderer Art zusammengehalten werden.

Durch das in der Kupferammin-Methode zur Verfügung stehende exakte Hilfsmittel zur Erkennung der Cellulose sind wir in der Lage, in vielen Beziehungen das Verhalten der Cellulose zu übersehen, für das man früher auf Vermutungen angewiesen war. Löslichkeitsunterschiede von Cellulosepräparaten hat man bisher durch strukturchemische Veränderungen hydrolytischer Art gedeutet. Diese Deutung hielt man durch das Verhalten der verschieden löslichen Präparate bei der Schwalbeschen Kupferzahlbestimmung für begründet.

---

[1]) W. Grahmann, Z. Kr. **57**, 48 (1922).

[2]) Vgl. auch Hess, Textilberichte **3**, 43 (1922).

Digitized by Google

Die nachfolgende Tabelle gibt Paare von Cellulosepräparaten mit verschiedenen Löslichkeitseigenschaften wieder:

1.	Alkali	2.	Eisessig	3.	Wasser
Baumwoll-cellulose	unlöslich	Acetylcellu-lose Ost	unlöslich	Trimethyl-cellulose aus Baumwolle	unlöslich
Cellulose A	löslich	Acetat A	löslich	Trimethyl-cellulose A	löslich

In den vorangehenden Versuchen ist bewiesen, daß den verschiedenen löslichen Paaren 1. und 2. chemisch identische Cellulose zugrunde liegt. Für das 3. Paar nehmen wir vorläufig dasselbe an. Die Deutung der Löslichkeitsunterschiede ist also nicht in einem strukturchemischen Einfluß zu suchen, sondern in anderer Richtung.

Man könnte geneigt sein, den Unterschied der Löslichkeit zwischen gewachsener Baumwollcellulose und der Cellulose A (übrigens der meisten sogen. denaturierten Cellulosen) auf die Stoffe zurückzuführen, die die gewachsene Baumwolle begleiten. Es handelt sich hier einerseits um Cutinsubstanz, die die Faser umschließt, andererseits um geringfügige Mengen Eiweißstoffe, die sich vor allem im Faservolumen vorfinden. Man könnte glauben, daß bei gewachsener Faser einerseits die Cutinsubstanz den Auflösungsvorgang in Alkali durch den mehr oder weniger wirksamen mechanischen Abschluß verhindert, während bei den denaturierten Cellulosen die Cutinsubstanz entweder zerstört worden ist, wie bei dem Acetylierungsvorgang mit HCl-Acetylchlorid, oder durch Unlöslichkeit abgetrennt worden ist, wie bei der Auflösung von Baumwolle in Kupferamminhydroxyd.[1]) Andererseits könnte man den geringen Mengen Eiweißsubstanz eine Art von Kittwirkung gegen die auflösende Wirkung des Alkalis gegenüber der Faserbaumwolle zuschreiben. In der Tat könnte diese oder eine ähnliche Auffassung durch die bekannte Erscheinung bestätigt werden, daß mechanisch verriebene Cellulose (totgemahlene Cellulose) wenigstens teilweise alkalilöslich geworden ist. Offenbar hat der mechanische Zermahlungsvorgang Cellulose von Cutinsubstanz weitgehend bloßgelegt. Aber diese Betrachtungsweise spielt nicht die ausschlaggebende Rolle, wenn auch die Cutinsubstanz den Lösungsvorgang der Baumwolle tatsächlich mit erschweren mag. Für die verschiedene Löslichkeit der Celluloseacetate kann nämlich eine derartige Fremdsubstanz kaum mehr in Betracht kommen, und doch besteht der ausgeprägte Löslichkeitsunterschied bei strukturchemisch identischen Prä-

[1]) Cramer, Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1857, S. 395.

Digitized by Google

paraten. Das Gleiche gilt wahrscheinlich auch für die beiden Trimethylcellulosen, wenngleich hier die strukturchemische Identität noch nicht bewiesen, sondern von uns nur aus Analogiegründen gefolgert worden ist. Versucht man für die Erscheinung, die hier allgemein für Cellulose, ihre Ester und Äther zu gelten scheint, eine gemeinsame Erklärung zu finden, so kann sie nach unserer Auffassung sich nur in folgender Richtung bewegen: vergleichen wir die alkaliunlösliche Baumwolle und die bisher am besten charakterisierte alkalilösliche Cellulose, nämlich unsere Cellulose A, so kann die verschiedene Alkalilöslichkeit nicht in dem verschiedenen Zustand etwa krystallin und amorph begründet sein, denn *beide* Präparate sind krystallin und zwar in so ähnlicher Form, daß wir sie voraussichtlich für krystallin identisch halten können.

Wir knüpfen für einen Versuch einer einschlägigen Deutung an unsere Vorstellung für das Assoziationsvermögen der Cellulosemolekel an.

Oben war die Assoziation auf den amphoteren Charakter der Cellulosemolekel zurückgeführt worden. Es ist vorstellbar, daß die Assoziation zu Molekülverbänden stets wieder Einheiten erzeugen kann, die wie die Einzelmolekel amphoteren Charakter besitzen (vgl. Fig. 15).

Der kleinste Molekülverband wird zunächst die kleinste

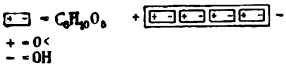


Fig. 15.

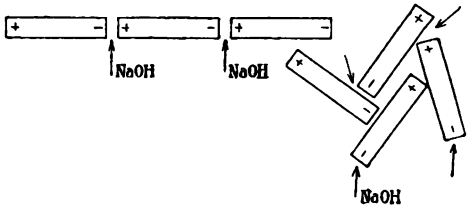


Fig. 16.
(Die Rechtecke bedeuten hier Krystallite.)

krystallographische Einheit, der Elementarwürfel sein und darüber hinaus ein größerer Verband von Elementarwürfeln der Krystallit. Wir stellen uns vor, daß auf die Anordnung von Krystallitaggregaten die verschiedene Löslichkeit unserer Präparate zurückgeführt werden kann. Der amphotere Charakter der Krystallite macht es durchaus verständlich, daß in einem geordnet gelagerten Haufen von Krystalliten Natronlauge schwerer wirksam zu werden vermag, als in einem ungeordnet gelagerten Haufen. Wir stellen uns vor, daß durch den langsamen Wachstumsvorgang die Anordnung der Krystallitaggregate eine der Polarität entsprechende regelmäßigere und dadurch dichtere ist, als etwa beim schnellen Ausfällen aus Lösungen. Wir veranschaulichen unsere Vorstellung durch vorstehendes Bild (Fig. 16).

Bei der Acetylierung nach Ost erfolgt nach unseren Vorstellungen die Acetylierung in dichten Aggregaten, wie wir sie in der Faser annehmen müssen, während bei der Acetylierung mit Salzsäure-Acetylchlorid durch die Salzsäureeinwirkung die dichten Aggregationen durch Säurewirkung auf die basische Gruppe dissoziieren (vgl. Fig. 17).

Bei der nachfolgenden Verseifung wird die Ostsche Acetylcellulose in ihren dichten Aggregaten verseift und liefert so die alkaliunlösliche bzw.

Digitized by Google

in Alkali nur teilweise lösliche Cellulose, das Acetat A wird in den gelockerten Verbänden verseift und liefert die alkalilösliche Cellulose. Die Hilfsvorstellung wird auch dem Befunde gerecht, daß durch nachträgliche Säureeinwirkung unlösliches Ost-Acetat ohne strukturchemischen Abbau löslich wird. Wir können uns durchaus dazu verstehen, bezüglich der Acetylierung

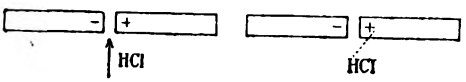


Fig. 17.

von einem verschieden weiten „Abbau" zu sprechen, sofern man hier den Begriff Abbau nicht über die Grenze der strukturchemischen Verhältnisse ausdehnt.

Die entwickelte Vorstellung stimmt ferner mit den Erfahrungen insofern überein, als je nach der Säurekonzentration dieser „Abbau" verschieden weit erfolgen kann und zu Präparaten führt, die in ihren Extremen zwischen eisessigunlöslich und in Eisessig spielend löslich bzw. nach der Verseifung zwischen alkalilöslich und alkalileichtlöslich schwanken, während die chemische Konstitution, wie oben nachgewiesen ist, unverändert geblieben ist. Es ist vorstellbar, daß Verschiedenheiten von derartigen Aggregationsintensitäten der Krystallite im Röntgendiagramm nach Debye-Scherrer nicht zum Ausdruck kommen.

Durch die neue Vorstellung lassen sich wesentliche Löslichkeitserscheinungen befriedigend erklären. Wie unten beschrieben ist (Versuchsteil S. 139/140), löst 2n-Alkali Cellulose A vollkommen auf, während unter den angegebenen Bedingungen Cellulose aus Baumwoll-Kupferlösung nur zu 7,2 Proc. darin löslich geworden ist. Da nach unseren Messungen in beiden Fällen die Reaktion in Kupferamminlösung übereinstimmend in strukturchemisch selbständigen Einheiten $C_6H_{10}O_5$ erfolgt ist, so ist ohne weiteres nicht einzusehen, warum nach der Abscheidung der Cellulose die Löslichkeit in Alkali verschieden bleibt. Nach unserer Vorstellung verläuft auch hier die Reaktion mit Kupferamminion unabhängig von der Aggregation und liefert nach dem Ansäuern die verschieden löslichen Cellulosen zurück, ähnlich wie nach der Verseifung der verschieden löslichen Acetylcellulosen die entsprechend verschieden löslichen Cellulosen zurückgebildet werden. Gerade das *chemisch* identische Verhalten verschieden aggregierter Cellulosen in Kupferaminlösung beweist, daß die chemische Reaktion, die hier durch

Digitized by Google

das Massenwirkungsgesetz[1]) geprüft ist, unabhängig von der physikalischen Dispersität erfolgt.

Die oben angegebenen Versuche über die Bestimmung von Molekulargewichten von Celluloseacetaten und Cellulosemethylaten in Lösungsmitteln verschiedener Art erfahren durch die entwickelte Vorstellung ebenfalls eine befriedigende Deutung. Die Schwankungen der Molgewichte der Celluloseacetate in Phenol hängt nach unserer Auffassung von der Aggregation der Präparate ab. Je löslicher ein Präparat ist, um so kleiner wird der Aggregationsgrad, um so schärfer wird die Molekülassoziation durch Gefrierpunktsdepressionen wiedergegeben. Aus diesem Grunde haben wir in Abhandlung B einfach den Begriff „Löslichkeit" für unsere Präparate benutzt; wenn er in dem angeführten Sinne verstanden ist, so besagt er durchaus genug.

Der zur Erklärung unserer Beobachtungen benutzte Begriff der Aggregation ist also in einem dem Assoziationsbegriff entsprechendem Sinne benutzt. Aggregation ist für unsere Vorstellung die Anhäufung assoziierter Strukturmolekel. Während Assoziation nach dem in der vorliegenden Abhandlung benutzten Sinn in Lösungen streng reversibel ist, ist die Aggregation nicht ohne weiteres reversibel, ihr entsprechen verschieden lösliche Präparate. Durch die Auffindung der erörterten Reihen (S. 115ff.) sind wir also zu einer Erweiterung unserer bisherigen Vorstellungen über die Identitätsbestimmung organischer Substanzen genötigt. Bisher hat man für in strukturchemischer Beziehung identische Substanzen neben gleichen Schmelzpunkt, Drehwert, Krystallform usw. gleiche Löslichkeitsverhältnisse gefordert. Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß bei nachgewiesener identischer chemischer Struktur und gleichen sonstigen Eigenschaften (vgl. S. 137), die Löslichkeiten in weitesten Grenzen schwanken können.

[1]) Die nach den üblichen Vorstellungen anzunehmenden Valenzkräfte, die die Aggregationserscheinungen bedingen, berühren danach das Massenwirkungsgesetz nicht, sie müssen etwas ganz anderes als die üblichen Hauptvalenzkräfte sein. Die Erscheinung scheint den Beobachtungen Mc Bains und seiner Schüler (Soc. **117**, 530, 1506 (1920), C. III, 27 (1921); vgl. auch Arrhenius, Oefvers. Stockholm, Akad. 6, 121) an Seifensolen und Seifengelen zuzuordnen zu sein, wo identische Gleichgewichtsbeziehungen für dünnflüssige Sole wie für erstarrte Gele gelten.

Digitized by Google

Die Einwirkung von Alkali auf Baumwolle führt bekanntlich zu einem technisch willkommenen Effekt (Mercerisation). Man hat geglaubt, daß die Mercerisation auf Umlagerung der Cellulose zurückzuführen ist.[1]) Wenn damit eine strukturchemische Umlagerung gemeint ist, so trifft die Ansicht sicher nicht mehr zu. Wir glauben, daß die Mercerisation eine Vorstufe des oben gekennzeichneten Zustandes alkalilöslicher Cellulose darstellt. Wir kommen später hierauf zurück.

Die Deutung der bekannten Beobachtungen von Berl[2]) über die verschiedene Viscosität von Kupferamminlösungen mercerisierter Baumwolle und unbehandelter Baumwolle, sowie von Lösungen mit Säuren behandelter Acetylcellulose und unbehandelter Acetylcellulose scheint auch in der angegebenen Richtung zu liegen. Ein verschiedener Depolymerisationsgrad vgl. S. 103) oder ein wesentlicher strukturchemischer Eingriff anderer Art der gelösten Stoffe kommt nicht in Frage, dagegen ein verschiedener Aggregationsgrad, dessen Beeinflussung durch Alkali bzw. durch Säuren oben dargetan ist und dessen Einfluß auf die Viscosität wohl erwartet werden darf.

Hydrocellulose.

Der Nachweis, daß die alkalilösliche Cellulose A mit Baumwollcellulose strukturchemisch identisch ist, veranlaßte uns, die bisherigen alkalilöslichen Cellulosepräparate zu prüfen. Man hat bisher allgemein zwischen alkalilöslicher und alkaliunlöslicher Cellulose unterschieden und die Alkalilöslichkeit als ein besonderes Kennzeichen für „Hydrocellulose“ angegeben. Hydrocellulose soll eine durch Freilegung von Aldehydgruppen strukturchemisch veränderte Cellulose sein. Da unser alkalilösliches Präparat strukturchemisch nachweislich sich von Cellulose nicht unterscheidet, so fällt es aus der Reihe der als Hydrocellulose bezeichneten Cellulosepräparate heraus und wir müssen folgern, daß die Alkalilöslichkeit nicht mehr als das besondere Kennzeichen für Hydrocellulose gelten kann. Für die Charakterisierung der Hydrocellulose bleibt also nur noch das

[1]) R. O. Herzog, Z. Ang. 34, 386 (1921).

[2]) Berl, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4, 81 (1909); Berl u. Klaye, ebenda 2, 381 (1907); Berl u. Bütler, ebenda 5, 82 1910). Piest, Ost u. a. haben schon darauf hingewiesen, daß Viscositätsänderungen von Celluloselösungen über die strukturchemische Abgrenzung des Cellulosepräparates nichts auszusagen brauchen. Piest, Z. Ang. 24, 971 (1911); Ost, Z. Ang. 24, 1896 (1911); A. 398, 319 (1913).

Digitized by Google

Reduktionsvermögen Fehlingscher Lösung gegenüber. Aber wir haben in Abhandlung B gezeigt, daß das Reduktionsvermögen ein sehr zweifelhaftes Kriterium für ursprünglich vorliegende Aldehydgruppen enthaltende Substanzen der Celluloseklasse ist, wenn man die Prüfung auf die Reduktionsfähigkeit etwa in der Weise vornimmt, wie es die Schwalbesche Methode vorschreibt. Wir konnten oben nachweisen, daß das Reduktionsvermögen leicht durch Bildung reduzierender Substanzen während der Alkalieinwirkung, die aus strukturchemisch unveränderter Cellulose hervorgehen, unkontrollierbaren Einflüssen unterworfen ist. Immerhin kann man, wie wir fanden, Hydrocellulosepräparate herstellen, die auch unter den von uns erprobten Bedingungen Fehlingsche Lösung reduzieren und also bestimmt reduzierende Bestandteile enthalten. Um die Hydrocellulose gegenüber der Cellulose näher abzugrenzen, schien uns nun die Kupferamminmethode geeignet. Die Möglichkeit einer solchen Abgrenzung mußte um so willkommener sein, als in der letzten Zeit E. Heuser[1]) solche Präparate benutzt, um strukturchemische Fragen der Cellulose zu behandeln, indem er von der Annahme ausgeht, daß die von ihm benutzte Hydrocellulose deshalb einheitlich sei, weil sie aus alkalischer Lösung vollständig wieder abscheidbar ist. Schon die quantitative Abscheidung der Cellulose A aus 2n-Natronlauge zeigt, daß die quantitative Abscheidung einer Hydrocellulose aus diesem Grunde nicht frei von Cellulose zu sein braucht.[2]) Wir gingen von Hydrocellulosepräparaten aus, die, wie auch die Heuserschen Präparate, genau nach Knoevenagel dargestellt waren, und haben mit Hilfe der Kupferamminmethodik festgelegt, daß diese Präparate keine einheitlichen Substanzen sind. Es hat sich ergeben, daß die unter gleichen Verhältnissen gewonnenen Drehwerte der „Hydrocellulose"-präparate in Kupferamminlösung schwanken, je nachdem, wie

[1]) Heuser u. v. Neuenstein, Cellulosechemie 3, 101 (1922).

[2]) Bekanntlich ist von Hauser u. Herzfeld (Ch. Z. 689 (1915), vgl. auch Netthövel, Dissertation, Berlin 1914, S. 24) nachgewiesen worden, daß Hydrocellulose anderer Herkunft (Flechsig, H. 7, 523 (1883), D. R. P. 155 745; Guiegnet, C. r. 108, 1258 (1898); Schwalbe u. Schulz, B. 43, 913 (1910); Z. Ang. 26, 499 (1913); Giradet, A. chim. phys. [5], 24, 315 (1881)) unveränderte Cellulose enthält.

Digitized by Google

lange für die Darstellung der Präparate die Cellulose dem Salzsäuregas ausgesetzt gewesen ist. Die wasserunlöslichen Präparate sind dabei aus alkalischer Lösung mit Säuren praktisch vollkommen wieder abscheidbar. Die erhaltenen Drehwerte entfernen sich je nach Dauer der Salzsäureeinwirkung von dem Drehwert der reinen Cellulose in Kupferamminlösung.

Einwirkungsdauer	$-\alpha_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$ für unveränderte Cellulose
2 Std.	3,14	3,307
12 Std.	2,69	3,262
12 Std., nach wiederholtem Umfällen	2,87	3,277

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Hydrocellulose nach Knoevenagel und Busch *kein* einheitliches Material ist.

Wir haben versucht, eine Fraktionierung der Präparate vorzunehmen, weil wir der Ansicht sind, daß diese Präparate zu einem wesentlichen Teil aus Cellulose A bestehen.[1]) Hier sind wir aber noch nicht zum Ziel gekommen, weil die scheinbare Fremdsubstanz von der Cellulose nur äußerst schwer abzutrennen ist; wenigstens haben Umfälloperationen aus alkalischen Lösungen mit Ammoniak noch keinen befriedigenden Einfluß gehabt. Vgl. Angaben in vorangehender Tabelle.

Man nimmt an[2]), daß Hydrocellulose durch Freilegung von Aldehydgruppen des Cellulosemoleküls entsteht. Man mußte daher folgern, daß die mit verschiedenem Drehwert ausgezeichneten Hydrocellulosepräparate von Knoevenagel und Busch ein entsprechend der Dauer der Salzsäurewirkung zunehmendes Reduktionsvermögen besitzen. Dies ist keineswegs der Fall, sondern prüft man die verschiedenen Präparate auf ihr Re-

[1]) Vermutlich gilt dies auch für Hydrocellulosepräparate anderer Herkunft. Es findet sich wiederholt angeführt, daß „Hydrocellulose" ein Röntgendiagramm gibt [Herzog und Jancke, Z. Ang. 34, 386 (1921); Herzog, Cellulosechemie 2, 102 (1921)]. Auch dies spricht für unsere Auffassung der Verwandtschaft mit Cellulose A.

[2]) Ost, A. 398, 320 (1913); Pringsheim, Cellulosechemie 2, 61 (1921); B. 54 1280 (1921); Heuser u. v. Neuenstein, Cellulosechemie 3, 90 (1922)

Digitized by Google

duktionsvermögen in der Art, wie wir es in Kapitel B, S. 51 wiedergegeben haben, so besitzen sie wohl ein gewisses Reduktionsvermögen, dieses ist aber für den Charakter der Präparate nicht maßgebend. Bei weitveränderten Präparaten kann man nämlich das Reduktionsvermögen durch Umfällen aus 2n-Natronlauge mit Ammoniak gänzlich zum Verschwinden bringen, was offenbar dadurch veranlaßt ist, daß während des Umfällens die reduzierenden Bestandteile zerstört werden; weder Mutterlauge, noch Hydrocellulosepräparate weisen nach der Behandlung ein Reduktionsvermögen auf; nach der Umfällung hat sich der Drehwert in Kupferamminlösung nur unwesentlich gegenüber dem des nicht gereinigten Präparates geändert. Die Bildung einer freien Aldehydgruppe scheint demnach für das Wesen der Hydrocellulose nicht maßgebend zu sein. Wir werden bald hierauf zurückkommen.

Die Darstellung der Hydrocellulosepräparate nach Knoevenagel und Busch und der Cellulose A erschien uns prinzipiell ähnlicher Natur. Im Falle der Darstellung der „Hydrocellulose" handelt es sich um die Wirkung von wasserfreiem Chlorwasserstoff zur Bildung eines alkalilöslichen Cellulosepräparates, in unserem Falle ist die Alkalilöslichkeit nachweislich ebenfalls durch die Salzsäure bedingt. Unter gewissen Umständen, im wesentlichen bei stärkeren Reaktionsbedingungen, hat diese Salzsäurewirkung zur Bildung eines in Form seines Acetates gut abtrennbaren Präparates geführt, das wir als „Cellodextrin" bezeichnet haben. Dieses Dextrin ist nach der Verseifung in Alkali leicht löslich und läßt sich daraus mit Säure wieder abscheiden. Wir halten es für außerordentlich naheliegend, daß ein ähnliches Präparat in der Hydrocellulose von Knoevenagel und Busch als Verunreinigung von im wesentlichen unveränderter Cellulose vorkommt, sich hier indessen wegen ähnlicher Löslichkeit von der Cellulose A nicht ohne weiteres entfernen läßt. Diese Vermutung wird vorläufig dadurch bestätigt, daß die Präparate der Chlorwasserstoff-Acetylchloridreaktion bei einer für die einheitliche Bildung von Cellulose A zu großen Reaktionsdauer Eigenschaften annehmen, die den Präparaten von Knoevenagel und Busch ähnlich sind, vgl. hierzu auch S. 137—138.

Es ist zu erwarten, daß durch eine sehr milde Behand-

Digitized by Google

Feste Cellulose in Form von Baumwolle $(C_6H_{10}O_5)x$.

Kupferamminhydroxyd: Dissoziation zu $C_6H_{10}O_5$ nachweisbar	Acetylchlorid-Chlorwasserstoffsäure	Chlorwasserstoffsäure	Essigsäureanhydrid und Zink-2-chlorid
Cellulose in fein verteiltem Zustande frischer Abscheidung teilweise in 2 n-Natronlauge löslich	**Acetat A** eisessiglöslich; Assoziation von mindestens $8\,C_6H_{10}O_5$ nachweisbar		**Acetylcellulose** (Ost) eisessigunlöslich
	Cellulose A in 2 n-Natronlauge löslich; in Kupferamminhydroxyd Dissoziation zu $C_6H_{10}O_5$ nachweisbar	„Hydrocellulose" wahrscheinlich durch „Cellodextrin" verunreinigte Cellulose A	**Cellulose** unlöslich in 2 n-Natronlauge; in Kupferamminhydroxyd Dissoziation zu $C_6H_{10}O_5$ nachweisbar
	Trimethylcellulose A in kaltem Wasser spielend löslich; Assoziation von mindestens $8\,C_6H_{10}O_5$ nachweisbar		**Trimethylcellulose** (Denham u. Irvine) in kaltem Wasser unlöslich

lung mit gasförmiger Salzsäure reine Cellulose A zu bekommen sein wird. Wir behalten uns eine weitere Mitteilung darüber vor.

Die Beobachtung, daß Cellulose ohne strukturchemische Änderung alkalilöslich werden kann, muß auch für die Deutung der technisch wichtigen Bestimmung von „α-Cellulose" berücksichtigt werden.[1]) Durch den Holzaufschluß mit Calciumbisulfit ist die Cellulose längere Zeit dem Einfluß sauer wirkender Lauge ausgesetzt. Nach unseren Versuchen ist es wahrscheinlich, daß diese eine teilweise Alkalilöslichkeit der

[1]) Vgl. Cross und Bevan, Researches on Cellulose III (1905—1910), S. 12. Lenze, Pleus u. Müller, J. 101, 213 (1921); Waentig, Textil-Forschung 3, 202 (1921); Zellstoff und Papier 2, 225 (1922).

Digitized by Google

Cellulose unter Bildung von Cellulose A veranlaßt, und daß der für die Bestimmung der „α-Cellulose" abgetrennte alkalilösliche Anteil auch Cellulose A enthält. Durch die Kupferammin-methodik ist die Möglichkeit gegeben, diese zu bestimmen.

Wir geben im vorstehenden eine schematische Übersicht über die in den vorliegenden Arbeiten gewonnenen Zusammenhänge der bisher von uns untersuchten Cellulosepräparate wieder. Ihr fügen wir die Trimethylcellulose von Denham und Irvine[1]) ein.

Cellobiose.

Der Nachweis, daß die Cellulose ein zu Molekülassoziation neigender Stoff von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ ist, gibt den organisch-präparativen Bemühungen um die strukturchemische Anordnung ein neues Gepräge. Die Voraussetzung des Celluloseabbaus zum Zwecke konstitutioneller Aufklärung ist eine andere geworden als bisher. Im Mittelpunkt der konstitutiven Cellulosebetrachtung stand bisher die von Franchimont[2]) und Skraup[3]) entdeckte Cellobiose. Sie entsteht bekanntlich durch Einwirkung von einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auf Cellulose und auch durch bakterielle Einwirkung.[4]) Ost[5]) und seine Schüler haben sich große Mühe gegeben, die Cellobiosebildung aus Cellulose möglichst groß zu gestalten. Es ist indessen nicht möglich gewesen, diese Ausbeute über etwa 35—40 Proc. zu steigern. Trotzdem hat sich allgemein die Auffassung eingebürgert, daß in der Cellulose 100 Proc. Cellobiose vorgebildet sei, und daß dem Übergang von Cellulose in Cellobioseoctacetat eine ähnliche Spaltungsreaktion zugrunde liegt, wie der Umwandlung von Cellobiose zu Glucosepentacetat.[6]) Diese Auffassung ist durch das Vorbild der Stärke veranlaßt worden, aus der bekanntlich Maltose in einer erheblich höheren Ausbeute gewonnen werden

[1]) Denham u. Woodhouse, Soc. 119, 77 (1921); Irvine u. Hirst, Soc. 123, 529 (1923).

[2]) Franchimont, B. 12, 1941 (1879).

[3]) Skraup, M. 22, 1021 (1901); B. 34, 1115 (1901).

[4]) Pringsheim, H. 78, 266 (1912).

[5]) Ost, A. 398, 323 (1913); Cellulosechemie 3, 25 (1922).

[6]) Vgl. z. B. Meyer-Jacobson I, 2. Tl., 1042.

Digitized by Google

kann. Hess und Wittelsbach[1]) haben die Frage nach der Cellobiosestruktur der Cellulose erneut gestellt. Sie haben sich nicht der herrschenden Auffassung angeschlossen, daß die Cellulose ausschließlich aus Cellobiose aufgebaut ist, sie haben die Ansicht geäußert, daß die Unmöglichkeit, Cellobiose über ein gewisses Maß hinaus aus Cellulose zu gewinnen, nicht allein auf eine sekundäre Spaltung entstandener Cellobiose in Glucose zurückgeführt werden muß, sondern durch die Konstitution der Cellulose begründet ist. Freudenberg[2]) und Karrer[3]) haben unabhängig voneinander die Auffassung von Hess und Wittelsbach bestritten und die Anschauung, daß Cellulose ausschließlich aus Cellobiose aufgebaut ist, dadurch zu kräftigen gesucht, daß sie in parallelen Acetolyseversuchen zunächst für Cellobiose den Anteil gebildeter Glucose bestimmen und den erhaltenen Glucoseanteil dann im Celluloseversuch als sekundär gebildete Glucosemenge zugunsten der Cellobioseausbeute in Rechnung stellen. Die beiden Forscher errechnen so die Cellobioseausbeute zwischen 50 und 60 Proc. der Theorie und noch darüber hinausgehend. Hess und Wittelsbach[4]) heben demgegenüber hervor, daß derartigen Parallelversuchen eine Beweiskraft nicht zugesprochen werden kann, da beim Übergang von Cellulose in Cellobiose andere Reaktionen in Betracht kommen können als beim Übergang von Cellobiose zu Glucose, daß insbesondere bei der Cellobiosebildung unbekannte Reaktionsphasen mit unbekannten Reaktionsgeschwindigkeiten für die Freudenberg-Karrerschen Rechnungen berücksichtigt werden müßten, deren Verlauf die in Rechnung gestellte sekundäre Glucosemenge zuungunsten

---

[1]) Hess u. Wittelsbach, Z. El. Ch. **26**, 241 (1920).

[2]) Freudenberg, B. **54**, 767 (1921).

[3]) Karrer, Helv. chim. acta **6**, 174 (1921).

[4]) Hess u. Wittelsbach, Z. Ang. **34**. 449 (1921). Hier ist ein sinnentstellender Fehler bei der Korrektur unberücksichtigt geblieben, dessen Berichtigung wir hier nachholen. Im vorletzten Absatz S. 454 muß es heißen: ... „daß die Depolymerisationsgeschwindigkeit der Cellulose unendlich groß ist" ... statt „unendlich klein". ... Die in einer Entgegnung an uns vertretene Auffassung Karrers, B. **55**, 154 (1922), nach der die Nichtberücksichtigung unbekannter Reaktionsphasen beim Übergang von Cellobiose in Cellulose entgegen unserer Auffassung *zugunsten* der errechneten Cellobioseausbeute sprechen soll, ist nicht verständlich.

Digitized by Google

der errechneten Cellobioseausbeuten beeinflussen kann. Wir haben ferner darauf hingewiesen[1]), „daß es noch nicht ausgemacht ist, daß die Cellobiose ein selbständiger Cellulosebaustein ist und nicht etwa infolge einer besonderen Anordnung im Cellulosemolekül durch die Spaltungsmethode sekundär gebildet worden ist". Die obige Beweisführung läßt die Richtigkeit dieses Grundgedankens erkennen.

Die nachgewiesene reversible Dissozitationsfähigkeit der Cellulose bis zur Struktureinheit $C_6H_{10}O_5$ zeigt, daß in strukturchemischer Beziehung Cellobiose durch Zusammentritt von zwei solchen Einheiten gebildet worden sein muß. In strukturchemischer Beziehung ist also Cellobiose ein Aufbauprodukt der Cellulose und nicht, wie man bisher allgemein angenommen hat, ein Abbauprodukt. Man kann annehmen, daß bei der Cellobiosebildung die Assoziation der Einheit $C_6H_{10}O_5$ zum Molekelverband eine Rolle spielt und daß vielleicht durch diese Assoziation die Cellobiosebildung besonders begünstigt ist. In rein strukturchemischer Beziehung müssen wir uns aber mit dem Gedanken vertraut machen, daß es sich um eine Aufbaureaktion handelt, deren näheren Verlauf sich zurzeit noch nicht annähernd übersehen läßt. Ganz allgemein läßt sich der Vorgang folgendermaßen wiedergeben:

$$(C_6H_{10}O_5)_2\left[\longrightarrow C_{12}H_{20}O_{10}\right] \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{22}O_{11},$$

wobei es nicht besonders befremdlich zu sein braucht, wenn dieser Vorgang nicht allein durch Säuren, sondern auch durch Enzyme[2]) katalytisch ausgelöst wird.

Es ist wichtig, daß wir in Ergänzung der Folgerungen unserer Ergebnisse der Kupferamminmethode über präparative Versuche berichten können, die diese Folgerungen bestätigen. Schon als eine gewisse Bestätigung dafür, daß Cellobiose bei der Umwandlung von Cellulose in Zuckerderivate nicht unter

---

[1]) Hess, B. **54**, 2868 (1921).

[2]) Pringsheim, H. 78, 266 (1912); Polysaccharide, 2. Aufl. S. 93; übrigens weist die von Bourquelot und Bridel (C. r. **168**, 1016 [1919]) aufgefundene enzymatische Bildung von Cellobiose aus Glucose — wenn sie richtig ist — auch darauf hin, daß die enzymatische Bildung von Cellobiose aus Cellulose für Konstitutionsfragen an der Cellulose ohne weiteres nicht bindend ist.

Digitized by Google

allen Umständen ein vermittelndes Zwischenglied ist, kann der Verlauf der Acetolyse der Alkylcellulose angesehen werden. Wir haben früher schon berichtet[1]), daß bei der Acetolyse wasserunlöslicher Äthylcellulose ein Gemisch alkylierter Glucosen entsteht, daneben bilden sich nur leichter lösliche Alkylcellulosen[2]), die früher als Depolymerisate aufgefaßt werden mußten, eine alkylierte Cellobiose bildet sich nicht, die löslichen Alkylcellulosen, die als Zwischenprodukte zwischen unlöslicher Alkylcellulose und den Zuckern nachgewiesen werden konnten, gehen unmittelbar in das Zuckergemisch bei fortgesetzter Acetolyse über. Aber eine wichtigere und unmittelbare Bestätigung der vorstehenden Ausführung hat die Bromwasserstoffsäurespaltung des Acetates A gebracht. Die Bildung von Glucosederivaten aus dem Acetat A, die sich aus der Cellobiose nicht gewinnen lassen, beweist, daß die Aufspaltung der Cellulose zu Glucosederivaten auf einem Wege erfolgen kann, der nicht über Cellobiose geht. Der Nachweis, daß diese Glucosederivate durch dasselbe Mittel in Cellobiose umgewandelt werden können, durch das Cellobiose auch unmittelbar aus dem Acetat *A* gebildet wird, führt zu der Schlußfolgerung, daß die in Frage stehenden Glucosederivate bei der Acetolyse von Cellulose zu Cellobiose Zwischenprodukte sind. In welcher Weise dieser Vorgang sich abspielt, soll von uns noch nicht näher erörtert werden. Welche Rolle das gelegentlich von uns beobachtete Celloglucosan für den Cellobioseaufbau spielt, vermögen wir noch nicht zu erkennen. Die Fortsetzung unserer Studien in diesen Richtungen behalten wir uns vor.

Die Cellobiosebildung aus Glucosederivaten, die aus Cellulose unmittelbar erhalten worden sind, bestätigen die Folge-

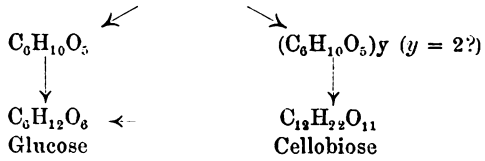
[1]) Z. Ang. 34, 449 (1921). Die Versuche sind inzwischen fortgesetzt worden.

[2]) Die Versuchsergebnisse an der Äthylcellulose sind insofern noch unsicher, als wir auf die Darstellung der Äthylcellulose noch nicht die große Sorgfalt legen konnten, wie dies inzwischen für die Darstellung der Methylcellulose geschehen ist. Unsere Erfahrungen bei der Methylierung der Cellulose übertragen wir auf die Äthylierung und werden dann im Zusammenhang sowohl über die Acetolyse der Methylcellulose, wie über einige andere Fragen berichten, die bei der Acetolyse unserer Äthylcellulose offengeblieben sind.

Digitized by Google

rungen, die wir aus dem Nachweis der reversiblen Dissoziationsfähigkeit der Cellulose bis zu $C_6H_{10}O_5$ haben ziehen müssen. Hiernach ergibt sich ohne weiteres, daß nicht allein die von Karrer und Freudenberg angegebenen Wege für die Ermittelung einer Cellobioseausbeute unhaltbar geworden sind, sondern es werden auch die Schlußfolgerungen hinfällig, die in konstitutioneller Beziehung von diesen[1]) und anderen[2]) Forschern daran geknüpft worden sind.

Wir geben ein kurzes Schema wieder, daß die gewonnenen Ergebnisse über die Rolle der Cellobiose für die „Acetolyse" der Cellulose übersichtlich zum Ausdruck bringen soll.



Die aufgefundenen Verhältnisse regen den Vergleich von Cellobiosebildung und der durch Wohls[4]) grundlegende Klarstellung hervorgetretenen Reversion einfacher Zucker durch Säuren, sowie der Bildung der Isomaltose nach E. Fischer[5]) an. In eine noch engere Beziehung tritt die Cellobiosebildung zu der von Pictet[6]) aufgefundenen Entstehung von Disacchariden aus Glukosanen durch Vermittelung von Disaccharid-Anhydriden.

[1]) Freudenberg, B. **54**, 770 (1921); Karrer, Helv. chim. acta **4**, 700 (1921); **5**, 187 (1922).

[2]) Herzog und Jancke, Z. Ang. **34**, 386 (1921); Herzog, Cellulosechemie **2**, 101 (1921); Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie 2. Aufl. S. 194; Pringsheim, Cellulosechemie **2**, 57 (1921); u. a.

[3]) Wenn wir die feste Cellulose in der Form ihres Elementarparallelepipedes andeuten wollen, was wohl zwar bisher in der organischen Chemie nicht üblich, im vorliegenden Fall aber vielleicht zunächst zweckmäßig erscheinen mag, so müssen wir $x = 4$ setzen. Wir betonen, daß die Zahl 4 für das Molargewicht der Cellulose bedeutungslos ist.

[4]) Wohl, B. **23**, 2098, 2105 (1890); Literaturübersicht bei Tollens, Kohlenhydrate 1914 S. 64; vgl. neuestens Bleyer und Schmidt, Bio. Z. **138**, 119 (1923).

[5]) E. Fischer, B. **23**, 3687 (1890).

[6]) A. und J. Pictet, Helv. chim. acta **4**, 788 1921); **6**, 617 (1923).

Digitized by Google

Versuche.

a) Cellulose A in Kupferamminlösungen.

1. Bei Abwesenheit von Alkali.

Die polarimetrische Untersuchung der Cellulose A in Schweizer-Reagens wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei der gewachsenen Cellulosefaser vorgenommen.

Auf 100 Liter Lösung kamen 881 Mole NH_3
dazu für Messungsreihe 1 300 g Kohlehydrat (bei einem Gehalt von 91 Proc. $C_6H_{10}O_5$ = 1,684 Mole $C_6H_{10}O_5$
für Messungsreihe 2 976 g Kupferhydroxyd = 10,0 Mole $Cu(OH_2$

dazu Mole $Cu(OH)_2$	$-a^{20}$	dazu Mole $C_6H_{10}O_5$	$-a^{20}$
10,24	1,25	12,64	5,98
9,22	1,23	11,23	5,75
8,20	1,16	9,83	5,48
7,17	1,11	8,42	5,03
6,15	1,07	7,02	4,58
5,12	0,97	5,62	3,78
4,61	0,88	4,21	2,99
3,08	0,71	2,81	2,05
2,05	0,59	1,40	1,07

Die Messungsreihe 1 (vgl. auch die zugehörige Kurve *a* in Fig. 1 S. 8) bietet das gleiche Bild wie die Messungsreihe 1 der Baumwolluntersuchung. (S. 28 vgl. auch zugehörige Kurve *b* in Fig. 1 S. 8.) Die absolute Höhe des Drehwertes der vorstehenden Messungsreihe ist etwas kleiner als die der Messungsreihe für Baumwolle, weil die Konzentration der Cellulose A etwas kleiner geraten ist. Aus der Messungreihe 2 (vgl. Kurve *d* S. 8) geht hervor, daß steigender Kohlenhydratgehalt nur bis etwa 7 Mole $C_6H_{10}O_5$ auf 10 Mole Kupfer ein fast lineares Ansteigen des Drehwertes bewirkt, von hier ab wird bei Erhöhung des Kohlenhydratgehaltes eine geringere Drehwertzunahme beobachtet.

2. Bei Gegenwart von Alkali.

1. Beispiel.

1. Messungsreihe. Auf 100 Liter Lösung kamen 300 g Cellulose A (bei einem Gehalt von 91 Proc. $C_6H_{10}O_5$) = 1,684 Mole $C_6H_{10}O_5$, 881 Mole NH_3 und 25 Mole NaOH, dazu:

Digitized by Google

Mole $Cu(OH)_2$	Drehwert $-\alpha^{18}$	Drehwert $-\alpha_{korr.}$	$-\alpha_{ber.}$	Drehwertsfaktor $-k$	Gleichgewichtskonstante K
8,09	1,34	1,34	1,379	1,25	1,53
6,74	1,33	1,33	1,323	0,920	1,27
5,39	1,24	1,23	1,250	1,057	1,39
4,04	1,13	1,12	1,132	1,086	1,36
2,70	0,95	0,94	0,940	1,436	1,30
1,35	0,66	0,65	0,60		1,04

2. Messungsreihe. Auf 100 Liter Lösung kamen 438,1 g = 4,49 Mole $Cu(OH)_2$ dazu Mole:

Mole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{10}$	$-\alpha_{korr.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
5,613	2,96	2,93	2,926	1,253	1,30
4,210	2,55	2,53	2,469	0,592	1,19
2,807	1,84	1,83	1,829	0,773	1,30
1,684	1,19	1,18	1,178	0,852 [1]	1,29
1,403	0,98	0,98	0,996		1,39

(vgl. die zugehörigen Kurven *a* und *c* in Fig. 14 auf S. 111.)

2. Beispiel.

Die Kupferkonzentration haben wir durch jedesmalige elektrolytische Kupferbestimmung der klaren Kohlenhydratlösung bestimmt und dadurch eine geringe Verbesserung gegenüber Beispiel 1 erzielt. Es zeigte sich nämlich, daß Spuren ungelösten Kupferoxydes sich aus dem Kupferhydroxyd durch die Wirkung konz. Ammoniaks abscheiden, die in Lösung suspendiert bleiben. Durch Zentrifugieren vor der Messung wurde das suspendierte Kupfer entfernt, so daß eine nachträgliche Bestimmung des Kupfers notwendig wurde. Zur Bestimmung des Kupfers wurden 20,0 ccm der jeweiligen Lösung mit 40 ccm 25-proz. Schwefelsäure angesäuert und in eine Bürette filtriert; der Vorlauf wurde verworfen. Aus der Bürette wurden 78,65 ccm in ein Becherglas gegeben, in dem die elektrolytische Abscheidung des Kupfers auf einer Netzelektrode stattfand. Die Lösungsvolumina wurden also so gewählt, daß die Anzahl der abgeschiedenen Zentigramme Kupfer dessen Molkonzentration in 100 Liter der ursprünglichen Lösung unmittelbar angibt. Im übrigen wurden bei der Messung die früheren Bedingungen eingehalten. Die Angaben der Versuchsreihen beziehen sich auf 100 Liter Lösung. Die zweite Messungsreihe ist teilweise mit den reziproken Lösungskonzentrationen ausgeführt.

[1]) Dieser Wert wurde aus der ersten und letzten Messung, nicht wie die anderen aus benachbarten Messungen berechnet.

Digitized by Google

1. Messungsreihe.

Mole $Cu(OH)_2$	Mole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{18}_{beob.}$	$-\alpha_{korr.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k$	K
16,32	4,00	3,46	3,46	3,482	1,109	1,054
13,54		3,425	3,42	3,416	1,078	0,951
11,93		3,38	3,37	3,361	1,059	0,937
10,31		3,30	3,29	3,283	1,050	0,948
8,70		3,18	3,17	3,173	1,100	0,971
7,09		3,04	3,02	3,002	1,006	0,934
5,60		2,77	2,75	2,751	1,208	0,969
5,47		2,75	2,73	2,723	1,184	0,954
5,25		2,70	2,68	2,672	1,156	0,955
4,05		2,37	2,35	2,322	0,680	0,918
3,86		2,29	2,27	2,254	1,025	0,937
3,10		1,98	1,95	1,937		0,940

2. Messungsreihe.

4,065	5,50	2,82	2,78	2,764	1,027	0,939
4,06	5,00	2,68	2,65	2,639	0,863	0,947
4,06	4,00	2,37	2,35	2,326	1,138	0,924
4,02	3,00	1,94	1,93	1,895	0,175	0,896
4,00	2,154	1,42	1,41	1,448	0,333	1,077
4,00	1,436	0,975	0,97	1,011	0,312	1,149
4,00	0,718	0,50	0,50	0,525		1,199

(vgl. die zugehörige Kurve *b* in Fig. 14, S. 111.)

b) *Vergleichende Untersuchung von verschiedenen Cellulosepräparaten in Schweizer-Lösung.*

Die Präparate sind unter möglichst gleichen Bedingungen untersucht worden. In allen Fällen betrug die Kohlenhydratkonzentration 4 Mol $C_6H_{10}O_5$ in 100 Liter bei Gegenwart von 881 Mol NH_3 und 25 Mol NaOH. Zur guten Übersicht haben wir auch die Baumwolle nochmals gemessen und hierbei wie in allen anderen Fällen drei auseinander liegende Messungen vorgenommen, die als Kurvenelemente vollkommen genügen um alle Berechnungen vornehmen zu können.

. Baumwolle.

	Mol $Cu(OH)_2$/hl	$-\alpha^{24}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$	$-k_{1,3}$	K
1.	11,58	3,23	—	—	—
2.	7,525	3,02	3,031	1,152	0,6035
3.	3,47	2,18	—	—	—

Digitized by Google

II. Cellulose aus Acetylcellulose (Ost).

	Mol $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{15}_{beob.}$ [1]	$\alpha-_{ber.}$ [2]	$-k$	$K_{1,3}$
1.	11,66	3,33	3,236	$-k_{1/2}=1{,}093$	—
2.	7,57	3,08	3,034	$-k_{2,3}=1{,}146$	0,672
3.	3,48	2,22	2,184	$-k_{1,3}=1{,}110$	—

III. Cellulose aus mit Schwefelsäure behandelter Acetylcellulose (Ost).

	Mol $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{25}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$ [2]
1.	12,04	3,13	3,242
2.	7,78	2,84	3,051
3.	3,52	2,03	2,201

IV. Cellulose A.

	Mol $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{17}_{beob.}$	$-\alpha^{17}_{ber.}$ [2]	$-k_{1,3}$	$K_{1,3}$
1.	11,72	3,20	3,24		
2.	7,62	2,95	3,04	1,1536	0,692
3.	3,52	2,15	2,20		

V. Cellulose aus Acetylcellulose A bei langer Einwirkung von Acetylchlorid-Chlorwasserstoff.

	Mol $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{16}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$ [2]
1.	14,63	2,99	3,293
2.	9,055	2,80	3,133
3.	3,48	1,87	2,184

VI. „Hydrocellulose" nach Knoevenagel und Busch.

α) gewonnen durch 2-stündige Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Baumwolle.

	Mol $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{15}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$ [2]
1.	15,62	3,14	3,307
2.	9,525	3,01	3,157
3.	3,43	2,06	2,163

β) gewonnen durch 12-stündige Einwirkung von Chlorwasserstoff.

	Mol $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{17}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$ [2]
1.	12,90	2,69	3,262
2.	8,20	2,52	3,082
3.	3,50	1,76	2,193

[1]) Die Cellulose aus Acetylcellulose Ost zeigt gegenüber natürlicher Fasercellulose einen nicht unwesentlich höheren absoluten Drehwert. Wir kommen bald hierauf zurück.

[2]) $\alpha_{ber.}$ bedeutet den für Baumwolle errechneten Drehwert. Der Vergleich hiermit gibt zu erkennen, wie weit das Präparat mit Baumwollcellulose übereinstimmt.

Digitized by Google

γ) Präparat wie β) aus Natronlaugelösung mit Ammoniak noch weiter umgefällt.

	Mol $Cu(OH)_2$	$-\alpha^{17}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$ [1])
1.	13,66	2,87	3,277
2.	8,57	2,67	3,106
3.	3,48	1,79	2,134

c) *Weiterer Vergleich von Baumwollcellulose und Cellulose A.*

1. Drehwert in Alkali.

Baumwolle. Frisch hergestellte Lösungen von Baumwolle in Schweizers Reagens wurden mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und die Fällung mit Wasser kupferfrei gewaschen. Zu dem noch feuchten Niederschlag wurde in einem Meßkolben so viel 4n-Natronlauge gegeben, daß nach dem Auffüllen mit Wasser die Natronlauge in einem Fall 1,25 n. (I), in einem anderen Falle 2n. (II) war. Die Lösungen wurden klar zentrifugiert und in einem bestimmten Volumen der klaren Lösungen die Cellulosekonzentration durch Fällen mit Essigsäure, Waschen und Trocknen bestimmt.

I. 0,209 g in 50 ccm 1,25 n-NaOH drehten bei blauem Licht im 0,5 dm-Rohr $\alpha^{17}_{435/8} = -0{,}04^0$; $[\alpha]^{17}_{435/8} = -20^0$.

II. 0,525 g in 100 ccm 2n-NaOH drehten bei Na-Licht im 1 dm-Rohr $\alpha^{16}_{D} = -0{,}06^0$; $[\alpha]^{16}_{D} = -11^0$.

Die Drehung bei blauem Licht im 0,5 dm-Rohr betrug $0{,}05^0$; $[\alpha]^{16}_{435/8} = -19^0$.

Cellulose A.

I. 0,250 g in 25 ccm 1,25 n-NaOH drehten bei blauem Licht im 1 dm-Rohr $\alpha_{435/8} = -0{,}24^0$; $[\alpha]_{435/8} = -24^0$.

II. 0,100 g in 10 ccm 2n-NaOH drehten unter gleichen Bedingungen $\alpha = -0{,}25^0$; $[\alpha]_{435/8} = -25^0$.

III. Ein anderes Präparat, das möglicherweise nicht so rein war wie I. und II., drehte bei einem Gehalt von 0,100 g in 25,0 ccm 1,25 n-NaOH im 2 dm-Rohr $\alpha^{17} = -0{,}12^0$; $[\alpha]^{17}_{435/8} = -15^0$.

Vgl. ferner die bereits mitgeteilten Angaben in B. 55, 2436 (1922), wo für $[\alpha]_D = -10^0$ und für $[\alpha]_{435/8} = -20^0$ gefunden wurde.

2. Alkaliverbindungen.

Baumwolle. Eine aus frischer Schweizer-Lösung mit Essigsäure gewonnene Cellulose wurde in der Auflösung in

[1]) $\alpha_{ber.}$ bedeutet den für Baumwolle errechneten Drehwert. Der Vergleich hiermit gibt zu erkennen, wie weit das Präparat mit Baumwollcellulose übereinstimmt.

Digitized by Google

2n-NaOH mit Alkohol gefällt und das Präparat, genau wie im nachfolgenden für Cellulose A ausführlich beschrieben ist, gewaschen usw. Das gewonnene Präparat enthielt 9,44 Proc. Natrium, während sich berechnen für $C_6H_{10}O_5$.NaOH 11,38 Proc. und für $C_{12}H_{20}O_{10}$.NaOH 6,32 Proc. Natrium.

Cellulose A. Frisch bereitete Lösungen von je 1 g Cellulose A in 30 ccm 2n-NaOH wurden mit 60 ccm Alkohol gefällt und der Niederschlag mit abs. Alkohol so lange ausgewaschen, bis der Ablauf gegen Lackmus neutral blieb. Beim Absaugen wurde die Fällung stets mit Alkohol bedeckt gehalten, um Luft, Kohlensäure möglichst auszuschließen. Die Fällung wurde schließlich kurz mit Äther gewaschen und das schneeweiße Präparat über gepulvertem Kali und Phosphorpentoxyd im hohen Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 80—100° getrocknet. Die Präparate färbten sich hierbei citronengelb. Durch Titrieren mit Salzsäure und Phenolphthalein wurde der Natriumgehalt ermittelt.

1. Präparat	0,1954 g	verbr.	8,90 ccm	0,1021	n-HCl	entspr.	10,69	Proc.	Na
	0,7754 g	„	35,80 „	0,1021	„	„	10,83	„	„
2. „	0,3010 g	„	13,70 „	0,1021	„	„	10,68	„	„
	0,2944 g	„	13,55 „	0,1021	„	„	10,80	„	„

Ber. $C_6H_{10}O_5$ NaOH 11,38 Proc. Na; Ber. $C_{12}H_{20}O_{10}$ NaOH 6,32 Proc. Na.

3. Löslichkeit in Natronlauge.

Je 5 g Baumwolle und Cellulose A wurden, um möglichst gleiche Bedingungen zu schaffen, mit je 4 g $Cu(OH)_2$ in je 100 ccm natronlaugehaltigem Ammoniak gelöst und sofort nach Klarzentrifugieren der Lösungen mit der gleichen Menge Essigsäure wieder gefällt, abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Je 2,5 g der gleicherweise gepulverten Präparate wurden mit 75 ccm 2n-NaOH $2^1/_2$ Stunden bei etwa 20° geschüttelt, wobei die Cellulose A völlig in Lösung ging. Vom Baumwollregenerat ließen sich aus 40 ccm der klar zentrifugierten Natronlaugelösung 0,19 g (gewaschen und trocken) ausfällen, d. h. insgesamt waren nur etwa 0,36 g in Lösung gegangen. Der Rest war stark, etwa auf das 10-fache Volumen aufgequollen. Es sei hervorgehoben, daß schon bei der Fällung aus der Schweizer-Lösung Unterschiede im Aussehen beider Präparate zu bemerken sind:

Digitized by Google

das Baumwollregenerat fiel in gut filtrierbaren Flocken, die Cellulose A als schwerfiltrierbares feines Pulver.

4. Jodprobe.

Das aus Kupferlösung von Baumwolle ausgefällte Cellulosepräparat zeigt ebenso wie Cellulose A auf Zusatz von Jod-jodkaliumlösung tiefblaue Anfärbung. Wir haben noch nicht untersucht, ob es sich hier um stöchiometrische Verhältnisse handelt. Baumwolle zeigt bekanntlich erst die Blaufärbung, wenn sie kurze Zeit mit Natronlauge behandelt und ausgewaschen ist.

5. Umwandlung von Cellulose aus Kupferlösung in Cellobiose.

Da die getrockneten Fällungen von Cellulose aus Schweizer-Lösungen nur schwierig angegriffen werden, haben wir aus der frischen Fällung nach dem Auswaschen des Kupfers das Wasser durch Eisessig und diesen durch Essigsäureanhydrid verdrängt. Das möglichst von Essigsäureanhydrid abgepreßte Material, das etwa 5 g Cellulose enthielt, wurde mit einem in Kältemischung bereiteten Gemisch von 5 g Schwefelsäure und 10 g Essigsäureanhydrid zusammengebracht, worauf nach kurzer Zeit Lösung eintrat (innerhalb 1—2 Stunden). Nach 10 Tagen wurde die Lösung, die eine Veränderung nicht zu erkennen gab, in Wasser gegossen. Da die so gewonnene Fällung weder aus Alkohol noch aus Chloroform Krystalle lieferte, wurden 4 g davon von neuem in einem Acetylierungsgemisch von 20 g Eisessig, 20 g Essigsäureanhydrid und 10 g konz. Schwefelsäure gelöst. Nach 6—8 Tagen begann die Krystallisation, nach 14 Tagen wurde die Reaktionsmischung in Wasser gegossen. Die erhaltene Fällung lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 0,5 g reines Cellobioseacetat. Schmelzpunkt 223—224°, Mischprobe ebenso.

6. Röntgendiagramme.

Über die Untersuchung der vorgelegten Cellulosepräparate: Baumwollcellulose, Cellulose A, Cellulose aus Baumwoll-Kupferlösung, berichtet uns Herr Dr. Mark folgendes:

Digitized by Google

„Es lagen zur röntgenographischen Untersuchung 3 Präparate vor. Das erste — natürliche Cellulosefasern — wurde in zerknülltem Zustand, die beiden anderen in Form eines Stäbchens von 1 mm Durchmesser mit Kupferstrahlung röntgenographiert. Die 3 Diagramme zeigen als charakteristisches Merkmal einen sehr intensiven Debye-Scherrer-Kreis, der allein für die Vergleichung der 3 Aufnahmen verwendet wurde (die übrigen Debye-Scherrer-Kreise der Diagramme waren sehr dicht aneinanderliegend und daher nicht einwandfrei zu identifizieren). Die Vermessung ergab für den Reflexionswinkel γ die Werte

1. bei der natürlichen Faser: $\sin\gamma = 0{,}192—0{,}196$; Mittel aus 4 Vermessungen: **0,194.**
2. bei der Cellulose A: $\sin\gamma = 0{,}188—0{,}198$; Mittel aus 4 Vermessungen: **0,193.**
3. bei der Cellulose aus Baumwoll-Kupferlösung: $\sin\gamma = 0{,}187—0{,}191$; Mittel aus 4 Vermessungen: **0,189.**

Die Übereinstimmung der Werte für 1. und 3. beträgt 2—3 Proc., die Übereinstimmung der Werte für 1. und 2. $<$ 1 Proc.

Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses muß man berücksichtigen, daß dieser Versuch den Charakter eines Gegenversuches hat. Wenn durch irgendwelche Gründe chemischer oder physikalischer Natur eine Identität der untersuchten Präparate nahegelegt erschien, so hätte eine Verschiedenheit der vermessenen Diagrammkreise gegen eine derartige Identität sprechen können. Die gefundene Übereinstimmung der vermessenen Diagrammkreise ist derart, daß aus dieser Vermessung eine Verschiedenheit der Präparate nicht abzuleiten ist. Der Röntgenversuch beweist indessen auch nicht die Identität; hierzu ist eine Reihe präziserer und eingehenderer Messungen erforderlich.“

d) *Hydrocellulose nach* Knoevenagel *und* Busch.

Die Hydrocellulose wurde nach der Vorschrift der Autoren (Cellulosechemie **3**, 47 (1922); vgl. auch Heuser und v. Neunenstein, Cellulosechemie **3**, 101 (1922)) dargestellt.

75,3 g Viscoseseide der Köln-Rottweil A.-G. (Feuchtigkeitsgehalt 12 Proc.) wurden nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure mit Salzsäuregas unter Ausschluß von Feuchtigkeit gesättigt und 15 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Es wurde in eisgekühltem Wasser aufgenommen, mit Bicarbonat neutralisiert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Es ergaben sich 54,3 g eines gelblichen faserigen Materials, das sich gut pulvern ließ. Das Präparat wurde in 400 ccm 100-proc. Natronlauge aufgenommen, die Lösung zur Entfernung einer sehr geringen Suspension zentrifugiert und unter Kühlung mit Ammoniak gesättigt. (Temperatur nicht über 10°.) Der hierbei entstehende weiße fein körnige Niederschlag läßt sich auf der Zentrifuge gut sedimentieren. Die überstehende Lösung ist stark gelb gefärbt. Das Sediment wird solange mit 25-proc. Ammoniak gewaschen (Zentrifugieren, Abheben usw.), bis die

Digitized by Google

Lösung farblos geworden ist. Dann wird das Ammoniak aus dem Niederschlag vorsichtig durch Wasser verdrängt. Man überschüttet bei den ersten Malen den Niederschlag ohne durchzurühren mit Wasser und vermeidet dadurch zu feine Suspensionen, die sich nur schwer sedimentieren lassen.[1]) Nach Maßgabe der Entfernung von Alkali und Ammoniak kann man dann später den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit vor dem Zentrifugieren umrühren, ohne daß man Gefahr läuft, zu feine Suspension zu bekommen. Wir haben solange mit Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit kaum noch nach Ammoniak riecht, und dann die letzten Anteile Ammoniak durch Zugabe verdünnter Essigsäure neutralisiert. Es wird dann mit Alkohol verdrängt, bis die Waschflüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt. Zuletzt haben wir mit Äther den Alkohol auf der Nutsche ausgewaschen und das Präparat bei 100° im Vakuum getrocknet. Die weiße Substanz ist dann gut pulverisierbar; sie ist kaum verfärbt. Ausbeute 20,3 g.

Vor der Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,1429 g Subst.: 0,2340 g CO_2; 0,0812 g H_2O. — 0,1387 g Subst.: 0,2266 g CO_2; 0,0810 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$	Ber.	C 44,42	H 6,22
	Gef.	„ 44,67, 44,57	„ 6,35, 6,53

Das Präparat enthält 0,159 Proc. Asche.

Über das Reduktionsvermögen der Substanz vgl. S. 52, über das Verhalten in Kupferamminlösung vgl. S. 137.

Es wurde versucht, das Präparat durch nochmaliges Umfällen aus Alkalilösung mit Ammoniak zu reinigen.

Zuerst wurden 8 g Substanz mit 50 ccm n-NaOH bei Luftausschluß die Nacht über auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde klar zentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Die schließlich erhaltene alkalifreie abzentrifugierte Substanz wurde dann in 2 n-NaOH aufgenommen und die Lösung unter Kühlung mit Ammoniakgas gesättigt. Das Alkali wurde erschöpfend mit 25-proz. Ammoniak ausgewaschen, was auch hier stets unter Benutzung einer gut wirkenden Zentrifuge möglich war, das Ammoniak dann ebenso mit Wasser verdrängt und dieses schließlich durch Alkohol bzw. Äther.

0,1216 g Subst.: 0,1966 g CO_2; 0,0693 g H_2O. — 0,1146 g Subst.: 0,1846 g CO_2; 0,0646 g H_2O.

---

[1]) Enthält die Waschflüssigkeit trotzdem reichliche Kolloidbestandteile, so läßt man die Waschflüssigkeit 1—2 Tage stehen. Sie setzt dann den Hauptteil gut zentrifugierbar ab, den man in gleicher Weise wie oben weiter behandelt.

Digitized by Google

Die Substanz enthält 0,718 Proc. Asche, die für die Berechnung berücksichtigt ist.

$C_6H_{10}O_5$	Ber.	C 44,42	H 6,22
	Gef.	„ 44,44, 44,25	„ 6,42, 6,35

Über das Reduktionsvermögen der Substanz vgl. S. 128, über das Verhalten in Kupferamminlösung vgl. S. 138—139.

Ein zweites Präparat von „Hydrocellulose" wurde genau wie oben angegeben gewonnen, indessen wurde die Viscoseseide im ganzen nur 2 Stunden der Salzsäure ausgesetzt. 20 g Viscose lieferten 18,0 g gewaschenes und trockenes Rohmaterial, das, wie oben aus 10-proc. Natronlauge umgefällt wurde. Nach der Fällungsoperation wurden etwa 10 g Trockensubstanz zurückgewonnen.

0,1208 g Subst.: 0,1962 g CO_2; 0,0684 g H_2O. — 0,1204 g Subst.: 0,1954 g CO_2; 0,0674 g H_2O.

Die Substanz enthält 0,41 Proc. Asche. Für die Berechnung ist die Asche berücksichtigt.

$C_6H_{10}O_5$	Ber.	C 44,42	H 6,22
	Gef.	„ 44,46, 44,43	„ 6,35, 6,28

Über das Reduktionsvermögen der Substanz vgl. S. 52, über das Verhalten der Substanz in Kupferamminlösung vgl. S. 126 u. 138.

Zum Schluß sprechen wir Frl. J. Bahr und Frl. M. Meisnitzer unsern herzlichen Dank für ihre Hilfe aus.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Salpetersäure und von Stickstofftetroxyd auf Tetrachlor- und Tetrabrombrenzcatechin und die entsprechenden Chinone;

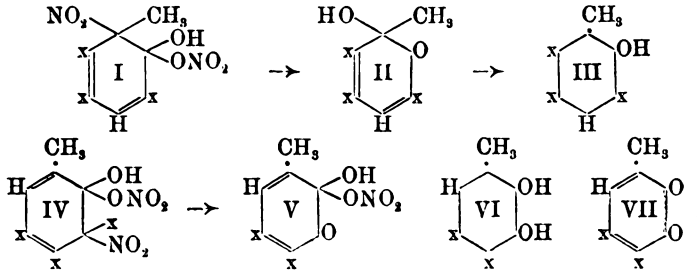
von *Th. Zincke.*

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingelaufen am 26. September 1923.)

Veranlassung zu den folgenden Versuchen haben Beobachtungen gegeben, die bei der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf *Halogenderivate* des *o-Kresols*, bei den *Salpetersäure-chinitrolen* dieser Verbindungen, gemacht wurden[1]). Während die aus *3,5,6-Trichlor-* und *Tribrom-o-Kresol* dargestellten *Salpetersäure-chinitrole* (I) beim Erhitzen für sich und beim Kochen mit Eisessig nur *nitrose Gase* abgeben und in harzige Produkte, in unreine *Chinole* (II) übergehen, die bei der Reduktion mit Zinnchlorür das Ausgangsmaterial, die *o-Kresolderivate* zurückliefern, gehen die *Salpetersäure-chinitrole* des *3,4,5-Trichlor-* und *Tribrom o-Kresols* beim Erhitzen für sich, sowie beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, am besten mit Tetrachloräthan, unter Abgabe von *Stickoxyden* und *Halogen* in gut charakterisierte Verbindungen von der Formel $C_7H_5O_5N.X_2$ (x = Cl oder Br) über, die bei der Reduktion *Dihalogen-o-dioxytoluole* geben, aus denen die entsprechenden *o-Chinone* leicht dargestellt werden können.

Diesem merkwürdig verschiedenenen Verhalten tragen die Formeln I und IV ausreichend Rechnung; die erwähnten Umwandlungsprodukte sind durch die Formeln II, III, V, VI, und VII ausgedrückt worden (x = Cl oder Br):



[1]) A. **398**, 343 (1913) und **417**, 191 (1918).

Digitized by Google

Nach der gegebenen Auffassung ist das aus den 3,4,5-Verbindungen (IV) entstehende Zwischenprodukt (V) nichts anderes als ein Additionsprodukt von Salpetersäure an *Dichlor-* oder *Dibrom-o-toluchinon*; es sollte sich aus diesen Chinonen durch Einwirkung von Salpetersäure darstellen lassen. Das ist aber in keiner Weise gelungen und ebensowenig konnte umgekehrt eine Spaltung dieser Derivate in *Salpetersäure* und die *o-Toluchinone* erreicht werden. Als entscheidend für die Frage, ob sich *Salpetersäure* an *Halogen-o-chinone* anlagern könne, dürfen diese negativen Resultate aber nicht angesehen werden, da wegen Mangel an Material nur wenig Versuche angestellt werden konnten; eine Wiederholung mit leichter zugänglichen *Halogen-o-chinonen* erschien notwendig.

Zunächst habe ich Versuche mit *Tetrachlor-* und *Tetrabrom-o-benzochinon* und Salpetersäure verschiedener Konzentration angestellt; später wurden an Stelle der Chinone die entsprechenden Hydroverbindungen, *Tetrachlor-* und *Tetrabrombrenzcatechin* angewendet und die hier gemachten Beobachtungen gaben dann Veranlassung, auch die Einwirkung von *Stickstofftetroxyd* auf die erwähnten Verbindungen zu untersuchen. Alle diese Versuche sind insofern erfolglos verlaufen, als es nicht gelungen ist, Verbindungen darzustellen, welche mit den *Salpetersäure-chinitrolen* aus den *o-Kresolderivaten* verglichen werden konnten. Was erhalten wurde, war anderer Art, verdient aber nach verschiedenen Richtungen hin ein größeres Interesse.

Das *Tetrachlor-o-chinon* gab bei der Einwirkung von Salpetersäure, abgesehen von Nebenprodukten, die unberücksichtigt blieben, zwei gut charakterisierte Verbindungen, eine stickstofffreie von der Formel: $C_6H_4Cl_4O_5$ und eine in Wasser lösliche, stickstoffhaltige, der Formel: $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ entsprechend; die angewendete Säure hatte das spez. Gew. 1,4; 1,45; 1,48 und 1,50—1,51, Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das Chinon (10 g) bei 0° nach und nach der Säure (20 ccm) zugesetzt wurde; war alles Chinon eingetragen, so wurde das Gefäß sorgfältig verschlossen und die Mischung, wenn nötig unter gelegentlichem Schütteln, bis zur Beendigung der Reaktion stehen gelassen, anfangs unter Eiskühlung, später bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. wurde nur die Ver-

Digitized by Google

bindung: $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ erhalten; das Chinon ging mit tiefroter Farbe nur teilweise in Lösung, verwandelte sich aber nach und nach in einen weißen krystallinischen Körper, gleichzeitig trat schwache Gasentwicklung — rote Stickoxyde und freies Chlor — ein. Nach 4—5 Tagen war alles Chinon umgewandelt; beim Öffnen des Gefäßes bei 0° zeigte sich schwacher Druck. Die krystallinische schwachrötliche Masse wurde abgesaugt, anfangs mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., dann mit verdünnterer (1,15) ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge, ohne die Waschflüssigkeit, im Vakuum über Schwefelsäure etwas eingedunstet, ergab noch eine weitere Abscheidung der gleichen Substanz. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5 g. Die Reinigung ist leicht, man löst in wenig kalten Wasser, schüttelt, wenn nötig, mit etwas Tierkohle, filtriert und setzt konz. Salzsäure zu. Die Verbindung scheidet sich in weißen glänzenden Nadeln ab, die bei 114—115° unter starker Zersetzung schmelzen. (Vergleiche im übrigen den Versuchsteil.)

Mit Salpetersäure von 1,45 und 1,48 spez. Gew. entstehen dagegen beide Verbindungen nebeneinander; das Chinon löst sich in beiden Säuren vollständig auf, man erhält tief dunkelrote klare Lösungen, deren Farbe beim Stehen heller wird und nach 2 Tagen in rötlichgelb übergegangen ist; die Einwirkung ist dann beendet. Meistens bleiben beide Lösungen klar, doch scheidet sich aus der 1,45-Säure bei längerem Stehen bisweilen ein Teil der Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ krystallinisch ab. Eine Gasentwicklung war nicht bemerkbar, die Gefäße öffneten sich bei 0° ohne Druck, enthielten aber immer freies Chlor und rote Stickoxyde. Zur Abscheidung der Reaktionsprodukte wurde die Lösung auf das doppelte Volum Eis gegossen, die anfangs klare Mischung unter häufigem Umrühren so lange stehen gelassen, bis vollständige Abscheidung erfolgt war, der entstandene krystallininische Brei abgesaugt, mit verdünnter Salpetersäure (1,15) ausgewaschen und wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgezogen. Die Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ geht in Lösung; auf Zusatz von konz. Salzsäure scheidet sie sich wieder ab. Die ungelöst gebliebene Verbindung $C_6H_4Cl_4O_5$ wird aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert; man erhält harte glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzp. 95—96°. Die Ausbeute

Digitized by Google

war bei beiden Salpetersäuren ziemlich die gleiche, von dem Stickstoffderivat wurde 1,6—1,8 g erhalten (ein kleiner Teil bleibt in Lösung), von der anderen Verbindung 5—5,2 g.

Im schroffen Gegensatz zu diesen Beobachtungen stehen die mit der höchst konz. Säure (1,50—1,51 g) gemachten; die beiden erwähnten Verbindungen entstehen nicht, man erhält lediglich harzige, nicht definierbare Produkte. Die äußeren Erscheinungen sind die gleichen wie bei der Säure von 1,48 spez. Gew., das Chinon löst sich sofort auf, die Lösung wird bald heller und zuletzt gelbrot, Gasentwicklung findet nicht statt, Chlor wird aber in erheblicher Menge frei. Auf Zusatz von Eis erfolgt keine Abscheidung. Beim Abdunsten der Salpetersäure über Schwefelsäure im Vakuum hinterblieb eine zähe Masse, die an der Luft unter Rotfärbung und Abscheidung von Oxalsäure zerfloß. Näher untersucht ist sie noch nicht.

Ganz anders und wenig befriedigend sind die Versuche mit *Tetrabrom-o-chinon* und Salpetersäure verschiedener Konzentration (1,4; 1,48; 1,50) ausgefallen. Die erwarteten Verbindungen $C_6H_4Br_4O_5$ und $C_6H_4Br_4N_2O_8$ wurden nicht erhalten. Einwirkung trat allerdings bald ein, unter stetiger langsamer Gasentwicklung ging das Chinon in einen weißen amorphen, in Wasser unlöslichen Körper über; eine vollständige Lösung des Chinons trat auch bei der hochkonzentrierten Säure nicht ein, ganz unerheblich war sie bei der Säure von 1,4 spez. Gew., hier verlief die Reaktion auch sehr langsam. Näher untersucht habe ich die entstandenen Produkte vorläufig nicht, auch die Versuche nicht weiter fortgesetzt, da die gesuchten beiden Verbindungen sich aus *Tetrabrombrenzcatechin* leicht darstellen lassen.

Bei den weiteren Versuchen sind an Stelle der Chinone die entsprechenden Hydroverbindungen: *Tetrachlor-* und *Tetrabrombrenzcatechin* angewendet worden. Die Erwartung, daß die Reaktion hier genau so verlaufen würde wie bei den Chinonen, hat sich aber nicht bestätigt; Chinonbildung tritt allerdings sofort ein, aber die weiteren Erscheinungen sind nicht die gleichen. Als Hauptprodukt erhält man immer die Verbindungen $C_6H_4X_4N_2O_8$, die Verbindungen $C_6H_4X_4O_5$ (x = Cl oder Br) entstehen in bemerkbarer Menge nur bei Anwendung hochkonzentrierter Salpetersäure.

Bei den Versuchen mit *Tetrachlorbrenzcatechin* kam Salpetersäure von 1,4; 1,45; 1,48; 1,50 bis 1,51 spez. Gew. zur Verwendung; auf je 10 g Brenzcatechinderivat 20 ccm Säure. Unter

Digitized by Google

Kühlung mit Eis wurde das Brenzcatechin nach und nach in die Salpetersäure eingetragen, das Gefäß gut verschlossen und die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen gelassen, bis die Reaktion beendet war, was je nach der Konzentration der Säure verschiedene Zeit in Anspruch nimmt. Die eintretenden Erscheinungen sind bei den verschiedenen Salpetersäuren zunächst die gleichen, es findet sofort Bildung von Chinon statt, das sich zum Teil krystallinisch ausscheidet, zum Teil mit tief violettroter Farbe in Lösung geht. Gasentwicklung ist kaum bemerkbar, doch wird immer Chlor frei; die entstehenden Stickoxyde lösen sich zum größten Teil in der Salpetersäure auf.

Mit der Säure von 1,4 spez. Gew. findet die Umwandlung des entstandenen Chinons in die Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ nur langsam statt, das Chinon löst sich nicht vollständig auf, geht aber doch nach und nach im Laufe einiger Tage bis auf Spuren in die Stickstoffverbindung über. Rascher erfolgt die Umwandlung bei den Säuren von 1,45 und 1,48 spez. Gew., das Chinon geht vollständig mit tief violettroter Farbe in Lösung. Die Farbe wird bald heller und geht zuletzt in gelbrot über, gleichzeitig tritt Abscheidung weißer Krystalle der Stickstoffverbindung ein, und schließlich erstarrt das Ganze nach etwa 2 Tagen zu einem krystallinischen Brei, der nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt, mit Salpetersäure von 1,4 und 1,15 ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurde. Das so erhaltene Produkt stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus dem Chinon dargestellten überein, es ist in Wasser leicht löslich und frei von der Verbindung $C_6H_4Cl_4O_5$. War diese entstanden, so mußte sie in der abgesaugten Salpetersäure enthalten sein; in größerer Menge konnte sie aber bei keinem Versuch nachgewiesen werden. Die Laugen, ohne die Waschflüssigkeiten, wurden im Vakuum über Schwefelsäure etwas eingeengt und dann mit Eis versetzt, bei der 1,4 und 1,45 Lauge lösten sich die krystallinischen Abscheidungen vollständig in Wasser, nur bei der 1,48 Lauge blieb eine geringe Menge der Verbindung $C_6H_4Cl_4O_5$ ungelöst zurück. Die Versuche sind einige Mal wiederholt worden, die Resultate waren im wesentlichen die gleichen. Die Ausbeute an der Stickstoffverbindung betrug 7—8 g, während von der

Digitized by Google

zweiten Verbindung wechselnde, aber immer nur geringe Mengen erhalten wurden.

In etwas anderer Weise verlief die Einwirkung der hochkonzentrierten Säure; das Chinon löste sich sofort, die Lösung wurde bald gelbrot und die Reaktion war nach 24 Stunden beendet. Eine Abscheidung trat nicht ein, auch nach 5—6 Tagen war die Lösung noch völlig klar, erstarrte aber beim Stehen über Wasser noch kurzer Zeit zu einem dicken Brei, der abgesaugt und wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgezogen wurde, wobei 1—1,5 g der Verbindung $C_6H_4Cl_4O_5$ ungelöst zurückblieben; von der Stickstoffverbindung wurden 6—7 g erhalten.[1])

Auch das *Tetrabrom-brenzcatechin* lieferte bei diesen Versuchen als Hauptprodukt die Verbindung $C_6H_4Br_4N_2O_8$. Mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. verlief die Reaktion langsam, rascher mit den Säuren von 1,45 und 1,48 spez. Gew.; Brom wurde frei, Druck war kaum vorhanden, die Ausbeute betrug 6—7 g. Die Salpetersäurelaugen gaben mit Eis geringe harzige Abscheidungen, aus denen sich ein bei 142—143° schmelzender Körper abscheiden ließ. Er entspricht der Formel $C_5Br_4O_2$ und hat sich als ein Zersetzungsprodukt der Verbindung $C_6H_4Br_4O_5$ herausgestellt; in kleiner Menge ist diese also entstanden. Günstiger fielen in dieser Beziehung die Versuche mit der Säure von 1,50—1,51 spez. Gew. aus, die Einwirkung war in 24 Stunden beendet und die Verbindung $C_6H_4Br_4N_2O_8$, etwa 5 g, hatte sich in weißen Kryställchen abgeschieden. Die Salpetersäurelauge gab mit Eis eine reichliche Ausscheidung, aus der durch Ausziehen mit Wasser 1,5—2 g der Verbindung $C_6H_4Br_4O_5$ isoliert werden konnten.

Bei allen auf die eine oder andere Weise mit Salpetersäure angestellten Versuchen entstehen leicht lösliche Nebenprodukte, die den Waschflüssigkeiten mit Äther entzogen werden können, sie sind wenig charakteristisch und noch nicht untersucht worden.

Die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die *Halogenbrenzcatechine* in reichlicher Menge entstehenden roten Stick-

[1]) Bei früheren Versuchen, die lange zurückliegen, waren die Ausbeuten besser; aus 10 g Tetrachlorbrenzcatechin wurden 7—8 g Stickstoffprodukt und 3—3,5 g Oxydationsprodukt erhalten. Wahrscheinlich ist die damals verwendete Säure konzentrierter gewesen.

Digitized by Google

oxyde bleiben in der Säure gelöst, sind aber am Ende der Reaktion in größerer Menge kaum noch vorhanden, was den Gedanken nahe legt, daß sie sich an der Reaktion beteiligt haben.

Diese Vermutung hat sich vollauf bestätigt; das *Tetrachlor-brenzcatechin* reagierte mit flüssigem Stickstoffdioxyd überraschend leicht und glatt unter Bildung der Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$; das Auftreten der Verbindung $C_6H_4Cl_4O_5$ wurde aber niemals beobachtet. Auf 10 g Tetrachlor-brenzcatechin kamen 20 ccm flüssiges Stickstoffdioxyd zur Anwendung, die Temperatur wurde annähernd auf 0° gehalten. Beim Eintragen des Brenzcatechinderivats trat sofort Oxydation zum Chinon ein, das mit tiefroter Farbe in Lösung ging, während sich das entstandene Wasser in kleinen Tröpfchen abschied. Beim Stehen, anfangs bei 0°, später bei mittlerer Temperatur, nahm die Lösung eine grünliche Farbe an, weiße Krystalle der Stickstoffverbindung schieden sich aus und schließlich erstarrte das Ganze zu einem grünlich weißen Krystallbrei. Wasser war nicht mehr bemerkbar, Druck bei 0° nicht vorhanden. Die abgeschiedenen Krystalle und ebenso das beim Abdunsten der Lösung erhaltene Produkt waren in Wasser vollständig löslich.

In ähnlicher Weise verliefen die Versuche mit *Tetrabrom. brenzcatechin*; auch hier war die Ausbeute an dem Stickstoffderivat eine gute, die Verbindung $C_6H_4Br_4O_5$ war nicht entstanden, auch ihr Zersetzungsprodukt vom Schmelzp. 142—143° nicht nachweisbar.

Aus den beiden *Chinonen* konnte dagegen mit flüssigem Stickstoffdioxyd keine charakteristische Verbindung erhalten werden. Die Chinone lösten sich mit tiefroter Farbe, die bald in gelbrot überging, etwas Chlor wurde frei, Druck war bei 0° nicht vorhanden, eine Abscheidung weißer Krystalle trat nicht ein. Beim Verdunsten hinterließen die Lösungen schmierige, teilweise in Wasser lösliche Produkte, aus denen nichts krystallinisches abgeschieden werden konnte.

Bei den weiteren Versuchen mit den *Halogen-brenzcatechinen* wurde der Salpetersäure konz. Schwefelsäure bzw. Monohydrat zugesetzt, um die entstehenden Stickoxyde zu binden und unwirksam zu machen. Ich hoffte auf diese Weise die Bildung der Stickstoffverbindungen zurückdrängen zu können und den

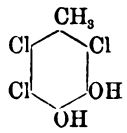
Digitized by Google

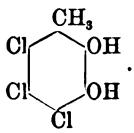
Oxydationsvorgang, der zu den Verbindungen $C_6H_4X_4O_5$ führt, günstig zu beeinflussen. Die Versuche hatten in der Tat Erfolg, einen ausreichenden aber nur mit hochkonzentrierter Säure unter Zusatz von etwa 10 Proz. konz. Schwefelsäure; eine Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. gab schon keine sicheren Resultate. Sehr gute Erfolge wurden mit einer technischen Mischsäure erzielt, welche mir die Höchster Farbwerke freundlichst zur Verfügung gestellt hatten. Die Säure, die nahezu farblos war, enthielt auf 100 Tle. 88,9 HNO_3, 9,9 H_2SO_4 und 1,2 H_2O.

Die Stickstoffverbindungen $C_6H_4X_4N_2O_8$ entstehen allerdings auch mit der Mischsäure, gleichzeitig bilden sich aber die Oxydationsprodukte in genügender Menge, so daß auf diesem Wege die Verbindung $C_6H_4Br_4O_5$ mit Leichtigkeit aus dem *Tetrabrom-brenzcatechin* dargestellt werden kann. Für die Chlorverbindung kommt die Methode weniger in Betracht, da sich diese leichter aus dem *Oxyhydrochinon* darstellen läßt. Bei den Versuchen mit der Mischsäure wurde ebenso verfahren wie bei Anwendung der Salpetersäure. Auf 10 g Halogenbrenzcatechin wurden 20 ccm Mischsäure verwendet; die auftretenden Erscheinungen sind im wesentlichen die gleichen. Beim *Tetrachlor-brenzcatechin* blieb auch hier die Lösung häufig klar, eine Abscheidung trat erst beim Stehen an der Luft ein.

Die *Chinone* haben dagegen mit der Mischsäure kein befriedigendes Resultat ergeben; die anfangs tiefviolettrote Lösung wurde bald gelbrot, Chlor wurde frei, eine Abscheidung fester Produkte trat nicht ein und beim Versetzen mit Eis schieden sich nur harzige Substanzen ab, aus denen bei dem *Chlorchinon* nichts krystallinisches abgeschieden werden konnte, während bei dem *Bromchinon* sich Zersetzungsprodukte der Verbindung $C_6H_4Br_4O_5$ isolieren ließen.

Auch mit den *Homo-brenzcatechinderivaten* VIII und IX habe ich einige Versuche angestellt, sowohl mit Salpetersäure, als auch mit der Mischsäure und mit flüssigem Stickstoffdioxyd.

VIII 

IX 

Digitized by Google

Die Erscheinungen sind die gleichen wie bei dem Tetrachlorbrenzcatechin; zuerst tritt Bildung von Chinon ein, das sich dann weiter umwandelt, Chlor wird frei, Druck ist bei 0° kaum vorhanden. Bei allen Versuchen wurde nur die Stickstoffverbindung, der Formel $C_6H_4Cl_3(CH_3)N_2O_8$ entsprechend, erhalten, niemals eine Verbindung $C_6H_4Cl_3(CH_3)O_5$, auch nicht spurenweise. Mit Salpetersäure von 1,45 und 1,48 spez. Gew. und mit flüssigem Stickstoffdioxyd verlief die Reaktion gut, mit der Mischsäure dagegen wenig befriedigend.

Was nun die Konstitution der Verbindungen $C_6H_4X_4O_5$ und $C_6H_4X_4N_2O_8$ angeht, so hat sich die der stickstofffreien einwandfrei feststellen lassen[1]), weniger sicher dagegen die der stickstoffhaltigen.

Die Stickstoffverbindungen, sowohl die Chlor- als auch die Bromverbindung, sind im Wasser leicht löslich; diese Eigenschaft, sowie der Umstand, daß sie weder in die Ausgangskörper, in die Brenzcatechinderivate zurückgeführt, noch überhaupt in Benzolderivate umgewandelt werden konnten, spricht entschieden dafür, daß sie keine cyklischen Verbindungen sind, daß bei ihrer Bildung also eine Ringsprengung eingetreten ist.

Die Bromverbindung ist leicht zersetzlich; sie läßt sich unverändert nur kurze Zeit aufbewahren, meist tritt schon nach wenigen Tagen unter Gasentwicklung und Bildung schmieriger, stechend riechender Produkte eine weitgehende Zersetzung ein. Die Chlorverbindung ist dagegen beständig, zersetzt sich aber in wäßriger Lösung rasch.

Die Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure, sie kann bei 0° mit $^n/_{10}$-Alkali titriert werden. Salze haben sich aber nicht darstellen lassen, ebensowenig Ester, auch mit Hilfe von Dimethylsulfat nicht.

Wie oben dargelegt wurde, entsteht die Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ bei der Einwirkung von *Salpetersäure* auf *Tetra-*

---

[1]) Die Verbindungen $C_6H_4X_4O_5$ sind wasserhaltige *Triketohalogenide*, der Formel: $C_6X_4O_3$, $2H_2O$ entsprechend. Durch Erhitzen lassen sie sich in *Trichlor-* und *Tribrom-oxy-p-chinon*: $C_6X_3(OH)O_2$ überführen, durch Reduktion in *Trichlor-* und *Tribrom-oxyhydrochinon*: $C_6X_3(OH)_3$; Verbindungen, die schon bekannt sind. Beide Triketone sind von Frl. Weishaupt eingehend untersucht worden (Dissertation, Marburg 1923). Die Resultate dieser Arbeit teilen wir demnächst mit.

Digitized by Google

chlor-o-chinon, sie könnte ein Additionsprodukt dieser Säure an das o-Chinon sein, müßte dann aber der Formel $C_6H_2Cl_4N_2O_8$ entsprechen:

$$C_6Cl_4O_2 + 2HNO_3 = C_6H_2Cl_4N_2O_8 .$$

Der gefundene Wasserstoff stimmt allerdings weniger für diese Formel; immerhin ist sie noch zulässig, da bei derartigen Verbindungen der Wasserstoff leicht zu hoch gefunden wird.

Ich habe tatsächlich zuerst an einen solchen Verlauf der Reaktion gedacht, eine Addition von einem Mol Salpetersäure an die eine CO-Gruppe angenommen, dann Esterifikation des entstandenen Produktes durch das zweite Mol Salpetersäure und schließlich Spaltung des Sechsringes durch Wasser zwischen den beiden CO-Gruppen. Man kommt dann ungezwungen zu der Formel:

$$\begin{matrix} NO_2{-}O \\ NO_2{-}O \end{matrix}\!\!>\!CH-CCl=CCl-CCl=CCl-COOH .$$

Ich gehe nicht näher darauf ein, da das Verhalten der Verbindung, namentlich gegen Soda und Alkali keinen Zweifel darüber lassen kann, daß es sich hier um ein Derivat der *Salpetrigen Säure* handelt. Die Wirkung der Salpetersäure wird darauf beruhen, daß sie zunächst oxydierend wirkt und so Veranlassung zur Bildung der roten Stickoxyde gibt, die dann in die Reaktion eintreten.

In Soda (2n) löst sich die Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ in der Kälte ohne bemerkbare Veränderung, beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt aber rasch Zersetzung ein, es entweicht Kohlensäure, die Lösung wird braun und riecht deutlich nach *Ammoniak*. Sie enthielt jetzt neben kleinen Mengen von *Oxalsäure* reichlich *salpetrige Säure* und viel *Salzsäure*, aber *keine Salpetersäure*; aus angesäuerter Jodkaliumlösung macht sie energisch Jod frei, gibt mit Schwefelsäure nitrose Gase und wirkt diazotierend. Bei längerer Einwirkung der Sodalösung tritt auch in der Kälte Zersetzung ein, es entsteht gleichfalls *Oxalsäure* und *salpetrige Säure* und zugleich scheidet sich ein gelblicher Körper aus, dessen Natur noch nicht festgestellt ist. Die Menge der entstandenen Säuren ist geringer als bei der Einwirkung in der Wärme.

Viel energischer wirkt Alkali (1n. oder 2n.) ein, es findet eine fast vollständige Zersetzung der Verbindung unter Bildung

Digitized by Google

von *Salzsäure*, *Oxalsäure*, *Kohlensäure*, *salpetriger Säure* und *freiem Stickstoff* statt, auch *Salpetersäure* ist nachweisbar, ebenso *Ammoniak*. Bei Anwendung von 2n-Ätznatron muß die Einwirkung unter Eiskühlung vor sich gehen, da sonst starke Erhitzung unter Bildung stechend riechender Produkte eintritt. Nach kurzer Zeit beginnt eine langsame, aber andauernde Entwicklung von *Stickgas*, und *oxalsaures Natron* scheidet sich ab, dessen Menge nach etwa 24 Stunden 50—55 Proc. der angewandten Substanz beträgt; der Rest kann mit dem in reichlicher Menge vorhandenen *kohlensauren Natron* durch Alkohol zur Abscheidung gebracht werden. Die Menge der entstandenen *salpetrigen Säure* ist gering. n-Alkali kann man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen, es tritt nur geringe Erwärmung ein. Die Reaktionsprodukte sind im wesentlichen die gleichen.

Die Bildung von *Oxalsäure* bei der Einwirkung von Soda und namentlich von Alkali kann auf hydrolytischen Prozessen beruhen. Sie deutet auf das Vorhandensein der Gruppe: —CO—COOH in der Stickstoffverbindung hin. Das Auftreten von *Kohlensäure* wird dagegen auf Oxydationsprozesse zurückzuführen sein, bei denen *Stickstoff* und *Ammoniak* entsteht.

Einen weiteren und sehr wichtigen Einblick in die Natur der Stickstoffverbindung haben Molekularbestimmungen in Eisessiglösung gestattet; es wurden immer viel zu niedrige Werte erhalten, oft nur der halbe, obwohl die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in keiner Weise von Eisessig verändert wird. Meiner Meinung nach beruht dieses Verhalten auf einem Gehalt an Wasser, der sich aber nicht hat bestimmen lassen; die Verbindung wird der Formel: $C_6H_2Cl_4N_2O_7$, H_2O entsprechen. Trifft diese Annahme zu, so läßt sich sowohl die Bildung als auch das Verhalten der Stickstoffverbindung in genügender Weise erklären. Es kann sich dann nur um eine Addition von N_2O_4 an das *Tetrachlor-o-chinon* und Spaltung der entstehenden Verbindung durch Wasser handeln:

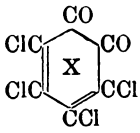
$$C_6Cl_4O_2 + N_2O_4 + H_2O = C_6H_2Cl_4N_2O_7.$$

In welcher Weise sich diese Addition aber vollzieht, ob sie an einer Doppelbindung oder, was wenig wahrscheinlich ist, an einer CO-Gruppe eintritt, steht nicht von vornherein fest.

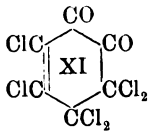
Digitized by Google

Es fehlt noch an Erfahrungen über das Verhalten von Diketonen mit Doppelbindungen gegen Stickstofftetroxyd. Was bis jetzt über die Einwirkung von roten Stickoxyden auf organische Verbindungen, besonders durch die neueren Versuche von Wieland[1]) bekannt geworden ist, bezieht sich im wesentlichen auf verschiedene Kohlenwasserstoffe und einige Phenole. Bei dem Äthylen findet Addition von $2\,NO_2$ statt, es entsteht ein *Dinitrür*, vergleichbar mit dem Äthylenchlorid, bei den Phenolen tritt Substitution, Bildung von Nitroderivaten, ein. Das primäre Additionsprodukt, ein Dinitrür, war in keinem Falle zu fassen.

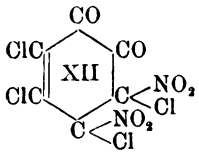
Auch bei dem *Tetrachlor-o-chinon* wird es sich, wie bei den Phenolen, zunächst um eine Addition von $2\,NO_2$ an eine Doppelbindung handeln; das entstehende *Dinitrür*: $C_6Cl_4(NO_2)_2O_2$ kann verglichen werden mit dem Chloradditionsprodukt: $C_6Cl_6O_2$. Es ist aber nicht wie dieses beständig, sondern erleidet schon durch das vorhandene Wasser eine Ringspaltung und geht in die Verbindung $C_6H_2Cl_4N_2O_7$ über, die dann noch ein Mol. Wasser an der CO-Gruppe aufnimmt. Ein Ringschluß zum Fünfring, wie er bei dem Hexachlorderivat stattfindet[2]), tritt hier sicher nicht ein, die Stickstoffverbindung enthält fraglos eine offene Kohlenstoffkette.



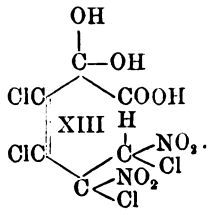
Tetrachlor-o-chinon



Chlorprodukt



Nitroprodukt



Spaltungsprodukt

Mit den bisherigen Beobachtungen steht die obige Formel (XIII) ausreichend im Einklang; sie läßt die Bildung von *Oxalsäure* ohne weiteres verstehen, es handelt sich um einen einfachen hydrolytischen Prozeß, bei dem ein Mol. der Säure entsteht. Auch die weitere Einwirkung von Alkali ist verständlich; eine derartige Verbindung wird leicht Chlor gegen

[1]) B. **54**, 1776 (1921), A. **424**, 71 (1921); vgl. auch Diels, A. **432**, 1 (1923).

[2]) Zincke und Küster, B. **21**, 2722 (1888).

Digitized by Google

die OH-Gruppe austauschen können und möglich erscheint auch der Austausch der Nitrogruppe gegen die OH-Gruppe unter Bildung von *Salpetriger Säure*. Nach Abspaltung der *Oxalsäure* würde so eine Verbindung:

$$(HO)HC{=}C(OH){-}C(OH)_2{-}CH(OH)_2$$

entstehen, die nun ihrerseits unter Aufnahme von Wasser zerfallen kann in den zweiwertigen Alkohol: (OH)HC=CH(OH) oder dessen Umlagerungsprodukt, den *Glykolaldehyd*: $OHC{-}CH_2OH$ und in *Glyoxylsäure*: $(OH)_3C{-}CH(OH)_2$. Beide Verbindungen können durch Oxydationsprozesse sowohl in *Oxalsäure* als auch in *Kohlensäure* übergehen. Außerdem kann die *Glyoxylsäure* durch Spaltung in *Oxalsäure* und *Glykolsäure* noch $^1/_2$ Mol. Oxalsäure liefern, so daß bei der Einwirkung von Alkali sich ohne Oxydation $1^1/_2$ Mol. Oxalsäure bilden können; tatsächlich erhält man aber nahezu 2 Moleküle. Ein Teil der Oxalsäure wird also, ebenso wie die Kohlensäure, durch Oxydationsprozesse entstanden sein. Wie diese Prozesse aber verlaufen, hat sich trotz zahlreicher Bestimmungen der entstehenden Produkte nicht erkennen lassen.

Was zunächst die Versuche mit Soda angeht, so wurde die *Stickstoffverbindung* in die 10—12 fache Menge 2 n-Sodalösung eingetragen und die Lösung dann so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war, was 25—30 Minuten in Anspruch nahm. In der Lösung (I), die schwach aber deutlich nach *Ammoniak* roch, wurde *Salzsäure*, *salpetrige Säure*[1]) und *Oxalsäure* bestimmt. Bei einem Versuch (II) wurde noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wobei die *salpetrige Säure* etwas zunahm, während bei mehrstündigem Kochen am umgekehrten Kühler (III) eine beträchtliche Abnahme und ein Aufsteigen der *Oxalsäure* stattfand.

Gef. in Proz. der angewandten Substanz: I. HCl 32,3; HNO_2 7,5; $C_2H_2O_4$ 10,6. II. HNO_2 8,4; $C_2H_2O_4$ 10,4. III. HNO_2 6,1; $C_2H_2O_4$ 17,8.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß fast alles Chlor als Salzsäure austritt (ber.: 39,0 HCl); von den beiden Nitrogruppen kann aber nur eine als *salpetrige Säure* abgespalten sein (ber. 12,5), was darauf hindeuten könnte, daß die Addition von N_2O_4

[1]) Durch Zersetzen mit Harnstoff in saurer Lösung, die jodometrischen Bestimmungen ergaben höhere Werte.

Digitized by Google

in Form von —O—NO und —NO_2 erfolgt. Ein Teil der salpetrigen Säure müßte dann aber wieder in Reaktion getreten sein, da nur 7,5—8,4 Proc. gefunden wurden; wie dieses geschieht, muß vorläufig unentschieden bleiben. Ebensowenig hat sich feststellen lassen, was aus der zweiten Nitrogruppe wird; durch Ausschütteln mit Äther kann man der angesäuerten Sodalösung neben *Oxalsäure* ein harziges Produkt entziehen, das aus saurer Jodkaliumlösung Jod freimacht. Möglicherweise ist es dieser Körper, der hier und namentlich auch in der Alkalilösung die Oxydationserscheinungen vermittelt (vgl. unten).

Etwas anders verläuft die Einwirkung von Alkali: man erhält bedeutend mehr *Oxalsäure*, weniger *salpetrige Säure* und viel *Kohlensäure.*

Die Einwirkung wurde bei mittlerer und bei erhöhter Temperatur vorgenommen; auf ein Teil Stickstoffverbindung kamen 20—25 Teile 1 n-Natronlauge zur Anwendung. Bestimmt wurde *Salzsäure*, *salpetrige Säure*, *Kohlendioxyd* und *Oxalsäure*, ferner der freiwerdende *Stickstoff* und das entstandene *Ammoniak*. Bei mittlerer Temperatur und 2—3 tägiger Einwirkung wurde gefunden: HCl 36,8; HNO_2 1,8 und 1,9; CO_2 9,3, 10,5 und 12,0; $C_2H_2O_4$ 43,5 und 43,7. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade: HCl 37,5; HNO_2 1,55; CO_2 14,4; $C_2H_2O_4$ 46,1. Nach einstündigem Erhitzen und kurzem Kochen: CO_2 15,0; $C_2H_2O_4$ 45,7. (Ber. für 1 Mol CO_2 11,7, für 2 Mol $C_2H_2O_4$ 48,1).

Der freiwerdende *Stickstoff* wurde nur bei mittlerer Temperatur bestimmt. Gefunden: 1,30 und 1,31. Die Entwicklung war erst nach 40 Stunden beendet. Das *Ammoniak* wurde nach 24-stündiger Einwirkung bei mittlerer Temperatur und nach sofortigem Erhitzen bestimmt. Gefunden: 0,6 und 1,0.

Sehr gering ist auch die Menge der entstandenen *Salpetersäure*, die neben der salpetrigen Säure durch Überführung in Stickoxyd bestimmt wurde. Gefunden: 0,37 und 0,40.

Ein klares Bild über den Verlauf der Reaktionen, die bei der Einwirkung von Alkali auf die Stickstoffverbindung eintreten, geben diese Bestimmungen leider auch nicht; sie lassen aber erkennen, daß es sich nicht um glatt verlaufende Prozesse handelt und daß eine weitgehende Oxydation stattfindet, bei der fast aller Sauerstoff der beiden NO_2-Gruppen in Anspruch genommen wird. Wie diese Prozesse aber zustande kommen, worauf sie beruhen, ist vorläufig noch rätselhaft. Daß die salpetrige Säure als solche dabei eine Rolle spielt, ist kaum anzunehmen, da die Vorgänge sich in alkalischer Lösung ab-

Digitized by Google

spielen. Möglicherweise kommen hier Zerfallprodukte der Stickstoffverbindung in Betracht, deren Abscheidung vielleicht noch gelingen wird.

Weiter muß versucht werden, das Additionsprodukt $C_6Cl_4(NO_2)_2O_2$ (XII) darzustellen; beim Arbeiten in indifferenten Lösungsmitteln und völligem Ausschluß von Wasser kommt man hier wahrscheinlich zum Ziel.

Von besonderem Interesse ist noch das Verhalten der *Stickstoffverbindungen* gegen Schwefelsäure. Wird die Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhitzt, so geht sie unter Abspaltung von Wasser, Stickoxyden und Kohlendioxyd in die von Kurt Meyer und mir[1]) schon vor längerer Zeit untersuchte Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ über, die sich dadurch auszeichnet, daß sie beim Erwärmen mit Wasser *Perchlorindon* C_9Cl_6O gibt. Es liegen hier eigenartige Beziehungen vor; der Körper $C_{10}Cl_8O_2$ und das *Perchlorindon* sind Zersetzungsprodukte einer Säure $C_5Cl_4(OH)COOH$, die durch hydrolytische Spaltung aus dem *Diketochlorid* $C_6Cl_6O_2$ entsteht[2]), während die Stickstoffverbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$, die ebenfalls eine einbasische Säure ist und beim Kochen mit Wasser auch in *Perchlorindon* übergeht, ein Spaltungsprodukt des *Diketons* $C_6Cl_4(NO_2)_2O_2$ sein dürfte.

Bemerkenswert ist, daß auch das Salpetersäure-Spaltungsprodukt des *Tetrachlor-o-kresols* $C_6H(CH_3)Cl_4N_2O_6$, dessen Konstitution noch nicht sicher feststeht, beim Erwärmen mit Schwefelsäure in den Körper $C_{10}Cl_8O_2$ übergeht. Dieses Spaltungsprodukt und die Stickstoffverbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ treten dadurch ebenfalls in nahe Beziehungen (vgl. auch den Versuchsteil: Verbindung $C_{10}Br_8O_2$). In beiden Fällen wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure eine Zwischenstufe:

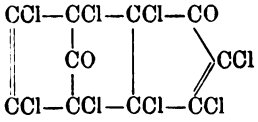
$$—CCl=CCl—CCl=CCl—CO—$$

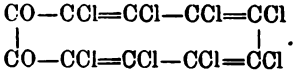
sich bilden, die dann in den Körper $C_{10}Cl_8O_2$ übergeht. Wie dieser Übergang aber zustande kommt, bedarf noch der Aufklärung. Ist die von Meyer und mir aufgestellte Formel (A) richtig, so könnte sich die offene Kette schließen und dann unter Bindungswechsel eine Vereinigung zweier Fünfringe ein-

[1]) A. **367**, 1 (1909). [2]) A. **394**, 3 (1912).

Digitized by Google

treten.[1]) Leichter verständlich würde aber die Umwandlung der Stickstoffderivate in die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ sein, wenn dieser ein Zehnring zugrunde läge, wie ihn Formel (B) darstellt, doch lassen sich mit derartigen Formeln die Umsetzungen des Körpers $C_{10}Cl_8O_2$ schwer in Einklang bringen.[2])

A. 

B. 

Der Chlorverbindung vollständig gleich verhält sich die Verbindung $C_6H_4Br_4N_2O_8$; beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht sie in einen Körper $C_{10}Br_8O_2$ über, der sich leicht in *Perbromindon* C_9Br_6O umwandelt. Die Verbindung $C_{10}Br_8O_2$ läßt sich auch aus dem Salpetersäure-Spaltungsprodukt des *Tetrabrom-o-kresols* darstellen. Auf diesem Wege habe ich sie schon vor langer Zeit erhalten, aber nicht richtig erkannt, ich glaubte eine Verbindung C_5HBr_4O in Händen zu haben.[3]) Näher untersucht habe ich sie später mit Dr. Fr. Schütz, doch sind die Versuche leider nicht zum Abschluß gebracht (vgl. den Versuchsteil).

Die aus den beiden *Trichlor-homo-brenzcatechinen* (VIII u. IX) dargestellten Stickstoffderivate $C_6H_4Cl_3(CH_3)N_2O_8$ verhalten sich genau wie die Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$, sie sind einbasische Säuren und können durch die Formeln:

XIV. $CHCl(NO_2)-CCl(NO_2)-CCl=C(CH_3)-C(OH)_2-COOH$,

XV. $CHCl(NO_2)-CCl(NO_2)-C(CH_3)=CCl-C(OH)_2-COOH$

ausgedrückt werden. Soda löst sie zunächst unverändert, beim Erwärmen tritt rasch Zersetzung ein. Die Lösung enthält etwas *Oxalsäure* und viel *salpetrige Säure.* In 2 n-Natronlauge gelöst, scheidet sich nach kurzer Zeit *oxalsaures Natron* ab, gleichzeitig entsteht *Kohlensäure* und etwas *salpetrige Säure.* Beim Schmelzen für sich, beim Erhitzen mit Wasser oder mit konz. Schwefelsäure findet Umwandlung in die Verbindungen $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ statt, die im Gegensatz zu dem Körper $C_{10}Cl_8O_2$ sehr beständig sind. Die so erhaltenen Verbindungen sind

[1]) A. **367**, 6 (1909). [2]) Zincke und Pfaffendorf, A. **394**, 8 (1912).
[3]) Ber. **40**, 679 (1907) u. A. **394**, 2 (1912).

Digitized by Google

identisch mit den schon vor längerer Zeit aus den beiden *Diketochloriden* $C_6Cl_5(CH_3)O_2$ dargestellten Derivaten.[1])

Versuchsteil.

Verbindung $C_6H_2Cl_4N_2O_7, H_2O$ (XIII).

Darstellung. a) *Mit Salpetersäure.* Man trägt unter Kühlung mit Eis nach und nach 50 g *Tetrachlorbrenzcatechin* in 100 ccm Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. ein, verschließt das Gefäß gut und schüttelt von Zeit zu Zelt kräftig durch, bis vollständige Lösung des entstandenen Chinons eingetreten ist. Die Mischung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserkühlung so lange stehen, bis die Reaktion vollendet und der Inhalt des Gefäßes in einen Krystallbrei übergegangen ist, was in 2—3 Tagen der Fall sein wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf Leinwand scharf abgesaugt, zunächst mit etwas Salpetersäure von 1,4 ausgewaschen, dann mit verdünnter Säure (2 n) und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 36—40 g; das Produkt ist für die meisten Versuche ausreichend rein, die entstandenen Nebenprodukte bleiben gelöst.

b) *Mit Stickstofftetroxyd.* Bessere Ausbeuten erhält man mit Stickstofftetroxyd; die Mengenverhältnisse sind die gleichen, man kann ohne Bedenken mit großen Mengen arbeiten. 50 g gut getrocknetes *Tetrachlorbrenzcatechin* werden in kleinen Anteilen nach und nach in 100 ccm mit Eis gekühltem Stickstofftetroxyd eingetragen, das sich in einem Gefäß mit gut eingeschliffenen Glasstopfen befindet. Ist alles eingetragen, so verschließt man sorgfältig, bindet den Glasstopfen fest und schüttelt gelinde durch, bis alles Chinon in Lösung gegangen ist. Das Gemisch bleibt im Eiswasser oder bei niedriger Lufttemperatur so lange stehen, bis es zu einem grünlichweißen Krystallbrei erstarrt ist, was etwa 2 Tage beansprucht. Man kühlt dann auf 0° ab, öffnet das Gefäß vorsichtig und gießt die grünliche Flüssigkeit soweit als möglich ab; sie enthält Nebenprodukte und kann beseitigt werden. Der zurückbleibende Krystallbrei wird durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure oder durch Überleiten von trockner Luft von den noch reichlich vorhandenen

[1]) A. **296**, 176 und 196 (1897).

Digitized by Google

roten Stickoxyden befreit. Die Ausbeute beträgt 70—72 g; ist das Produkt gelblich gefärbt, so kann es durch Anrühren mit 2 n-Salpetersäure und scharfes Absaugen gereinigt werden.

Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten heißes Chloroform, weniger gut Benzol, längeres Kochen ist hier zu vermeiden. Auch durch Lösen in kaltem Wasser, wenn erforderlich unter Zusatz von Tierkohle und langsames Wiederausfällen durch allmählichen Zusatz von konz. Salzsäure kann die Verbindung völlig rein erhalten werden. Ebenso durch Lösen in warmer Salpetersäure von 1,35—1,36 spez. Gew. beim Erkalten scheiden sich schöne Nadeln aus; starkes Erhitzen muß vermieden werden, da sonst Zersetzung unter Bildung von *Oxalsäure* eintritt.

Eigenschaften und Verhalten. Die Verbindung krystallisiert in flachen weißen Nadeln von unangenehmem säuerlich bittern Geschmack, sie schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 114 bis 115°; neben Wasser, Kohlendioxyd und roten Stickoxyden entsteht die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ (vgl. unten). In Wasser ist die Stickstoffverbindung leicht löslich, durch Zusatz von konz. Salzsäure oder Salpetersäure wird sie wieder ausgeschieden. Die wäßrige Lösung zeigt stark saure Reaktion; frisch dargestellt reagiert sie nicht mit Jodkalium und mit Diphenylamin Nach längerem Stehen der Lösung treten beide Reaktionen ein, ebenso nach kurzem Erwärmen. Beim Kochen der Lösung tritt Trübung, Abscheidung gelber Flocken, Entwicklung von Kohlendioxyd und stechend riechenden Gasen ein; die gelben Flocken sind *Perchlorindon* C_9Cl_6O; als primäres Produkt entsteht die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$. Langsam erfolgt die Zersetzung in der Kälte.

Leicht löslich ist die Verbindung auch in Alkohol, Aceton und Eisessig, beim Kochen der Lösungen tritt Gelbfärbung und Gasentwicklung ein, die alkoholische Lösung enthält *Nitrit*, die Eisessiglösung die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$, die sich auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure bildet. Äther, heißes Chloroform und heißes Benzol lösen ebenfalls leicht, die Benzollösung färbt sich gelblich, wird beim Erkalten aber wieder farblos und scheidet die Verbindung unverändert ab, bei längerem Kochen entweichen rote Stickoxyde.

In kalter Sodalösung (n. oder 2/n.) löst sich die Stickstoff-

Digitized by Google

verbindung unter Freimachen von Kohlensäure zunächst unverändert auf; durch Salzsäure kann sie wieder abgeschieden werden. Beim Stehen der Lösung tritt langsam Zersetzung ein, sie färbt sich braun und reagiert jetzt auf *salpetrige Säure.* Rasch erfolgt diese Zersetzung beim Erwärmen, es wird von neuem Kohlensäure frei und die Lösung enthält neben wenig *Oxalsäure* viel *Salzsäure* und viel *salpetrige Säure*; sie macht energisch Jod frei und wirkt auf salzsaures Anilin diazotierend.

Eigenartig ist das Verhalten der Verbindung gegen Alkali; in n-Natronlauge löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wärme, schwacher Gasentwicklung und Auftreten stechend riechender Produkte. Wird die alkalische Lösung erhitzt, so bräunt sie sich und zeigt deutlich Geruch nach *Ammoniak*, sie enthält reichlich *Oxalsäure*, viel *Salzsäure* und etwas *Kohlensäure*, aber nur wenig *salpetrige Säure.* Energischer wirkt 2 n-Natronlauge ein; die Erwärmung kann bis zum Aufsieden sich steigern und *oxalsaures Natron* scheidet sich in Menge ab; ruhig verläuft dagegen die Einwirkung bei 0°, die Lösung färbt sich nur wenig, riechende organische Verbindungen treten kaum auf, Ammoniak ist aber deutlich wahrnehmbar, wenn nachträglich gelinde erwärmt wird; oxalsaures Natron krystallisiert reichlich aus (50 Proc. der angewandten Substanz), salpetrige Säure entsteht wenig (vgl. den allgemeinen Teil).

Mit Anilin gibt die *Stickstoffverbindung* unter weitgehender Abspaltung von Salzsäure einen roten Körper, mit Phenylhydrazin entsteht eine dunkle Verbindung; untersucht sind beide noch nicht. Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Zinnchlorür, führen sowohl in wäßriger als auch in alkoholischer oder essigsaurer Lösung eine weitgehende Zersetzung der Stickstoffverbindung herbei, es tritt bald Bräunung und Gasentwicklung ein.

Zur Analyse wurde aus Chloroform umkrystallisiert (A) oder mit Wasser und Salzsäure gereinigt (B) und im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

I. 0,5037 g Subst. (A): 13,8 ccm n/10 NaOH. Ber. 13,47 ccm.

II. Subst. (A) 0,2165 g: 0,1561 g CO_2, 0,0223 H_2O. — 0,1284 g: 0,0930 g CO_2, 0,0146 g H_2O. — 0,1198 g: 0,1885 AgCl. — 0,2027 g: 13,3 ccm N (12°, 751 mm).

Digitized by Google

Subst. (B) 0,2187 g: 0,1562 g CO_2, 0,0228 g H_2O. — 0,2454 g: 0,1737 g CO_2, 0,0288 H_2O (Dennstedt). — 0,1521 g: 0,2343 g AgCl. — 0,2213 g: 14,2 ccm N (14°, 755 mm).[1])

$C_6H_4Cl_4N_2O_8$	Ber. C 19,26	H 1,08	Cl 37,93	N 7,50
Gef. Subst. (A)	„ 19,67, 19,76	„ 1,15, 1,17	„ 37,89	„ 7,75
„ „ (B)	„ 19,48, 19,31	„ 1,13, 1,31	„ 38,11	„ 7,56.

III. Mol.-Gew.-Best.: 16,38 g Eisessig. — 0,181 g Subst.: Depr. 0,27° — 0,395 g Subst.: Depr. 0,54° — 0,471 g Subst.: Depr. 0,60°.

$C_6H_4Cl_4N_2O_8$ Ber. 374 Gef. 160, 174, 187.

Verbindung $C_6H_2Br_4N_2O_7,H_2O$.

Die Bromverbindung wird in derselben Weise dargestellt, wie das entsprechende Chlorderivat; man geht vom *Tetrabrom-brenzcatechin* aus, muß aber eine Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. anwenden, um das entstehende Chinon vollständig in Lösung zu bringen. Aus 50 g Tetrabrom-brenzcatechin erhält man 35—40 g Rohprodukt.

Mit Stickstofftetroxyd ist vollständige Lösung des Chinons nicht zu erreichen, die Reaktion geht aber doch zu Ende, auch das nicht gelöste Chinon wandelt sich vollständig in das Stickstoffderivat um. Aus 50 g erhält man 56–60 g Rohprodukt.

Zur Reinigung löst man in warmem Chloroform und setzt der Lösung etwas Benzin zu; weniger gut gelingt sie durch Lösen in Wasser und Zusatz von konz. Salzsäure. Sehr rein erhält man die Verbindung durch Lösen in warmer Salpetersäure (1,35—1,36 spez. Gew.); starkes und längeres Erhitzen muß aber vermieden werden.

Aus Chloroform-Benzin krystallisiert die Verbindung in farblosen, flachen Nadeln, die bei 113—114° unter stürmischer Zersetzung schmelzen; nach kurzem vorsichtigem Trocknen auf dem Wasserbade steigt der Schmelzpunkt auf 126—127°. Aus Salpetersäure erhält man dicke weiße Nadeln, die bisweilen

[1]) Die Verbrennung bietet wegen der stürmischen Entwicklung der Stickoxyde Schwierigkeiten, man muß eine sehr lange Kupferspirale anwenden und langsam verbrennen; andernfalls erhält man zu hohe Kohlenstoffwerte (Gef. bis zu 22,5 Proc.). Nach der Methode von Dennstedt wurden richtige Werte erhalten.

Digitized by Google

sogleich den höheren Schmelzpunkt zeigen.[1]) Wie schon erwähnt wurde, läßt sich die Bromverbindung im Gegensatz zur Chlorverbindung nicht aufbewahren, sowohl beim Liegen an der Luft als auch im Exsiccator tritt nach wenigen Tagen vollständige Zersetzung ein, die Substanz färbt sich, wird feucht und geht unter Entwicklung stechend riechender Gase in eine schmierige Masse über, aus der sich der Körper $C_{10}Br_8O_2$ hat isolieren lassen (vgl. unten). Beim Aufbewahren unter Salpetersäure von 1,3—1,35 spez. Gew. tritt dagegen keine Zersetzung ein.

In Wasser ist die Verbindung $C_6H_4Br_4N_2O_8$ leicht löslich, die Lösung reagiert stark sauer, gibt aber mit Jodkalium und mit Diphenylamin keine Reaktion; diese tritt erst nach einiger Zeit ein, rasch, wenn die Lösung erwärmt wird. Beim Kochen tritt Trübung, Gasentwicklung und Abscheidung gelber Flocken ein, die *Perbromindon* C_9Br_6O enthalten. Auch in Alkohol und in Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, beim Erhitzen findet Zersetzung statt, die Eisessiglösung scheidet beim Erkalten Krystalle von $C_{10}Br_8O_2$ ab, leicht bildet sich dieses auch beim Kochen mit Ameisensäure und beim Erwärmen mit Schwefelsäure.

Gegen Soda und Alkali verhält sich die Bromverbindung ähnlich wie das Chlorderivat; in kalter Sodalösung zunächst ohne Zersetzung löslich, zersetzt sie sich beim Erhitzen oder bei längerem Stehen; die Lösung enthält *salpetrige Säure*. Beim Lösen in 2 n-Natronlauge tritt Gasentwicklung unter Bildung stechend riechender Produkte ein, die Lösung enthält *Oxalsäure* und *Kohlensäure*, doch scheidet sich kein *oxalsaures Natron* aus. Näher verfolgt habe ich die Reaktion hier nicht. Gegen Reduktionsmittel, gegen Anilin und gegen Phenylhydrazin verhält sich das Bromderivat ähnlich wie die Chlorverbindung.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

---

[1]) Wahrscheinlich beruhen diese Erscheinungen, die auch bei der Chlorverbindung eintreten, auf Abgabe von Wasser; eine Bestimmung hat sich aber nicht durchführen lassen. Schon beim Trocknen im Vakuum bei 50—60° tritt Zersetzung ein, ebenso beim Erhitzen im trocknen Wasserstoffstrom. Auch das kurze Trocknen der kleinen Mengen scheint Veränderung herbeizuführen, die Proben lösen sich nicht mehr farblos in Wasser.

Digitized by Google

0,1313 g Subst.: 0,0626 g CO_2, 0,0135 g H_2O. — 0,1341 g Subst.: 0,1812 g AgBr. — 0,2510 g Subst.: 0,3430 AgBr. — 0,1229 g Subst.: 5,4 ccm N (14°, 758 mm).

$C_6H_4Br_4N_2O_8$	Ber. C 12,75	H 0,73	Br 57,94	N 5,08
	Gef. „ 13,00	„ 1,15	„ 57,52, 58,01	„ 5,15.

Verbindungen $C_6H_4Cl_3(CH_3)N_2O_8$.

Ausgehend von den *Trichlorderivaten* des *3,4-* und des *2,3-Homobrenzcatechins*[1]) habe ich zwei derartige Verbindungen dargestellt, die in allen wesentlichen Punkten mit der Verbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ übereinstimmen.

Zur Darstellung verwendet man Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. oder flüssiges Stickstofftetroxyd und verfährt in derselben Weise wie bei dem Brenzcatechinderivat. Die Erscheinungen sind die gleichen, die Ausbeuten aber etwas geringer, es entstehen anscheinend mehr Nebenprodukte. Aus 10 g der Homobrenzcatechine wurden mit Salpetersäure 5—6 g, mit Stickstofftetroxyd 10—11 g Rohprodukt erhalten, das aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert werden kann. Auch durch Lösen in kaltem Wasser und Ausfällen mit Salpetersäure läßt es sich reinigen, doch sind beide Verbindungen in Wasser etwas schwerer löslich als die oben beschriebenen.

In den Eigenschaften und im Verhalten zeigen beide Verbindungen große Übereinstimmung; beide sind einbasische Säuren. Die Schmelzpunkte sind nahezu die gleichen, das Gemisch beider schmilzt aber erheblich niedriger.

Die aus *3,4-Homobrenzcatechin* dargestellte Verbindung krystallisiert in schönen weißen Nadeln; sie schmilzt frisch umkrystallisiert bei 116—117° unter starker Zersetzung, einige Proben zeigten einen etwas höheren Schmelzpunkt; nach vorsichtigem Trocknen im Wasserbad war der Schmelzpunkt auf 126—127° gestiegen. Bei langsamer Abscheidung der Verbindung aus der wäßrigen Lösung durch Salzsäure wurden einmal

[1]) Beide Trichlorderivate lassen sich aus den entsprechenden *Toluylendiaminen* (3,4 und 2,3) durch Überführung in die *Diketochloride* $C_6Cl_5(CH_3)O_2$, $2H_2O$ und Reduktion derselben mit Zinnchlorür leicht darstellen [A. 296, 159 (1897)]. Beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Salzsäurelösung muß aber mit Eiswasser gut gekühlt werden, sonst erhält man als Hauptprodukt einen gelben, sehr beständigen, kaum löslichen Körper, dem bis jetzt in keiner Weise beizukommen war.

Digitized by Google

dicke klare Krystalle erhalten, die bei 110—111° schmolzen. Beim Trocknen auf dem Wasserbad wurden sie trübe und schmolzen dann bei 126—127°. Den gleichen hohen Schmelzpunkt zeigte auch eine aus warmer Salpetersäure (1,35—1,36) umkrystallisierte Probe. Außer den gasförmigen Zersetzungsprodukten entsteht beim Schmelzen die schon früher beschriebene Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ vom Schmelzp. 182° (vgl. unten).

In Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, heißem Chloroform und heißem Benzol ist die Verbindung leicht löslich, aus der wäßrigen Lösung kann sie durch Salpetersäure oder Salzsäure wieder abgeschieden werden. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung unter Bildung flüchtiger, stechend riechender Verbindungen ein, beim Erkalten scheidet sich neben harzigen Produkten der Körper vom Schmelzp. 182° ab. In besserer Ausbeute entsteht er beim Kochen der Stickstoffverbindung mit Eisessig, wobei nitrose Gase entweichen. Leicht kann er durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure dargestellt werden, die Erscheinungen sind die gleichen wie bei der Darstellung der Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$, die Ausbeute ist gut. Ich habe die so erhaltene Verbindung sorgfältig mit der aus dem 3,4-Diketochlorid $C_6Cl_5(CH_3)O_2$ dargestellten[1]) verglichen, die Übereinstimmung ist eine vollständige.

Gegen Soda und gegen Alkali (2 n) verhält sich die aus Homobrenzcatechin dargestellte Verbindung genau wie die aus Brenzcatechin erhaltene (vgl. oben); sie löst sich in Soda zunächst unzersetzt, beim Stehen der Lösung tritt Bräunung ein, sie enthält jetzt *salpetrige Säure*, rascher erfolgt diese Zersetzung beim Erwärmen; *Oxalsäure* entsteht nur in geringer Menge. Beim Lösen in Natronlauge bildet sich dagegen viel *Oxalsäure*, die sich als *Natriumsalz* abscheidet; *salpetrige Säure* ist nur wenig vorhanden.

Zur Analyse wurde über Natronkalk im Vakuum getrocknet Verbrennung nach Dennstedt.

I. 0,3017 g Subst.: 8,3 ccm n/10-NaOH. Ber. 8,5 ccm.

II. 0,1913 g Subst.: 0,1686 g CO_2, 0,0342 H_2O. — 0,2206 g Subst.: 0,1950 g CO_2, 0,0406 H_2O. — 0,1334 g Subst.: 0,1616 g AgCl. — 0,1495 g Subst.: 0,1829 g AgCl. — 0,1103 g Subst.: 8,2 ccm N (18°, 743 mm).

---

[1]) Bergmann u. Francke, A. 296, 176 (1897).

Digitized by Google

$C_7H_7Cl_3N_2O_8$			
Ber. C 23,76	H 1,96	Cl 30,10	N 7,93
Gef. „ 24,04, 24,11	„ 2,0, 2,06	„ 29,97, 30,26	„ 8,33.

Die *isomere*, aus dem *2,3-Homobrenzcatechin* dargestellte Verbindung krystallisiert ebenfalls in Nadeln, sie besitzt den gleichen unangenehmen, bitter säuerlichen Geschmack und zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie die aus dem 3,4-Derivat erhaltene. Der Schmelzpunkt liegt etwas niedriger, bei 115 bis 116°. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade steigt er auf 125—126°, beim Schmelzen tritt starke Zersetzung ein unter Bildung der bei 175° schmelzenden Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$. Wie die oben erwähnte, bei 182° schmelzende Verbindung, kann diese leichter durch Erhitzen der Stickstoffverbindung mit konz. Schwefelsäure dargestellt werden; sie entsteht auch beim Kochen der wäßrigen und der essigsauren Lösung und ist identisch mit der aus dem *2,3-Diketochlorid* $C_6Cl_5(CH_3)O_2$ dargestellten.[1]) Gegen Soda und gegen Natronlauge verhält sich die aus 2,3-Homobrenzcatechin dargestellte Verbindung genau wie die oben beschriebene.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Natronkalk getrocknet Die Verbrennung ist nach Dennstedt ausgeführt.

I. 0,2550 g Subst.: 7 ccm n/10-NaOH. Ber. 7,2 ccm.

II. 0,2472 g Subst.: 0,2185 g CO_2, 0,0446 H_2O. — 0,1485 g Subst.: 12,5 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,1493 g Subst.: 9,9 ccm N (16,5°, 756,5 mm).

$C_7H_7Cl_3N_2O_8$	Ber. C 23,76	H 1,96	Cl 30,10	N 7,93
	Gef. „ 24,11	„ 2,02	„ 29,95	„ 7,78.

Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$.

Außer durch Schmelzen und durch Kochen mit Eisessig kann die Stickstoffverbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ auch durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure[2]) in die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ übergeführt werden. Die Reaktion verläuft ziemlich glatt, an Rohprodukt erhält man bis zu 90 Proc. der berechneten Ausbeute.

Die Stickstoffverbindung wird sorgfältig mit konz. Schwefelsäure verrieben (auf 10 g 40 ccm) und das Gemisch in einem

---

[1]) Prentzell, A. **296**, 196 (1897).

[2]) Leicht erfolgt die Umwandlung auch durch Chlorsulfonsäure, die Stickstoffverbindung löst sich, die Reaktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, durch Erwärmen wird sie beschleunigt.

Digitized by Google

geräumigen Becherglas auf dem Wasserbade erhitzt. Ohne daß Lösung stattfindet, tritt starkes Schäumen ein, Kohlensäure und nitrose Gase entweichen, doch bleibt ein Teil der Stickoxyde in der Schwefelsäure gelöst. Läßt die Gasentwicklung nach, so kühlt man ab und gießt auf Eis, saugt ab, wäscht mit Wasser gut aus und krystallisiert nach dem Trocknen zuerst aus Benzol-Benzin, dann aus Benzin allein um. An Stelle der reinen Schwefelsäure kann ein Gemisch gleicher Raumteile von konz. Säure und Eisessig angewendet werden. Die Ausbeute ist die gleiche.

Man kann auch direkt vom *Tetrachlorbrenzcatechin* ausgehen und so viel Stickstofftetroxyd sparen. 10 g Tetrachlorbrenzcatechin werden unter Eiskühlung nach und nach in ein Gemisch von 5 ccm N_2O_4 und 15 ccm Eisessig eingetragen und die Mischung von Zeit zu Zeit geschüttelt, bis alles Chinon sich gelöst hat und die anfangs rote Farbe der Lösung in grünlich übergegangen ist; auf Zusatz von Wasser darf keine Abscheidung erfolgen. Die klare Eisessiglösung wird in 100 ccm konz. Schwefelsäure eingegossen und das Gemisch dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Ausbeute 5 g.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Verbindung ist identisch mit der von mir und K. H. Meyer[1]) und Pfaffendorf[2]) untersuchten, sie stimmt im Verhalten und in allen Eigenschaften mit ihr überein (Cl: Gef. 65,06. Ber. 65,11). Auch das daraus dargestellte *Perchlorindon* C_9Cl_6O zeigte vollständige Übereinstimmung mit dem früher erhaltenen.

Einwirkung von Methylalkohol. Wie Pfaffendorf und ich[3]) gefunden haben, geht die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ beim Kochen mit Methylalkohol in ein gut charakterisiertes Methylderivat über, das auf Grund seines Verhaltens und einer Chlorbestimmung als ein Additionsprodukt von Methylalkohol an *Perchlorindon* angesehen und durch die Formel $C_9Cl_6(OH)OCH_3$ ausgedrückt wurde.

Nach Versuchen von Dr. Fr. Schütz in der Bromreihe (vgl. unten) liegt hier ein Irrtum vor, das Methylderivat ist

[1]) A. **367**, 1 (1909).
[2]) A. **394**, 1 (1912).
[3]) A. **394**, 20 (1912).

Digitized by Google

noch ein Derivat der Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$, es kommt ihm die Formel $C_{10}Cl_7(OCH_3)O_2$ zu. Der Chlorgehalt beider Methylderivate ist nahezu der gleiche, Kohlenstoff und Wasserstoff weichen aber genügend voneinander ab, so daß durch Verbrennungen die Frage entschieden werden kann. Zwei Bestimmungen von neu dargestelltem Material (Schmelzp. 136 bis 137°, Z. u. Pf. 138°) ergaben in der Tat Zahlen, die für die Formel $C_{10}Cl_7(OCH_3)O_2$ sprechen. Gef. C 30,80 u. 30,72. H. 0,90 u. 1,01. Ber. C 30,61. H 0,70. Für die Verbindung $C_9Cl_6(OCH_3)OH$ berechnet sich dagegen: C 32,52. H 1,09.

Verbindung $C_{10}Br_8O_2$.

Diese schon vor längerer Zeit aus dem Salpetersäure-Spaltungsprodukt des *Tetrabrom-o-kresols* $C_6H(CH_3)Br_4N_2O_6$ durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure dargestellte Verbindung[1]) läßt sich aus dem *Brenzcatechinderivat* $C_6H_4Br_4N_2O_8$ auf verschiedene Weise gewinnen, am besten auch durch Erwärmen mit Schwefelsäure.[2])

Näher beschrieben ist der Körper $C_{10}Br_8O_2$ noch nicht; untersucht habe ich ihn mit Dr. Schütz zusammen, unsere Versuche sind aber leider nicht zum Abschluß gekommen. Für die Beurteilung der Konstitution der Verbindung haben sie keine weiteren Anhaltspunkte ergeben, doch dürfte sicher festgestellt sein, daß kein Derivat des *Tetrahydronaphthalins* vorliegt. Wir

---

[1]) B. 40, 681 (1907); A. 394, 2 (1912). Vergl. auch den allgem. Teil.

[2]) Es liegen hier eigenartige Beziehungen zwischen den beiden Stickstoffverbindungen vor, die noch aufgeklärt werden müssen. Die Verbindung $C_6H(CH_3)Br_4N_2O_6$ ist ein Spaltungsprodukt des aus *Tetrabrom-o-kresol* durch Salpetersäure entstehenden *Salpetersäure-chinitrols*: Dieses Chinitrol entsteht aber auch durch Einwirkung von flüssigem Stickstoffdioxyd, entspricht also in dieser Beziehung dem allerdings noch hypothetischen Additionsprodukt $C_6Br_4(NO_2)_2O_2$ (XII). Die Spaltung erfolgt unter Aufnahme und Wiederabgabe von einem Mol Wasser. Das Produkt verhält sich wie eine Säure, seine Konstitution steht noch nicht fest. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Anilin, es entstehen zwei Verbindungen, eine bromhaltige und eine bromfreie, die gut krystallisieren und einheitlich zu sein scheinen, trotzdem hat sich ihre Zusammensetzung noch nicht sicher feststellen lassen; anscheinend entsprechen sie den Formeln $C_{19}H_{16}BrN_3O_4$ und $C_{19}H_{17}N_3O_5$ [B. 40, 681 (1907)]. Durch Kochen mit Aceton oder Methylalkohol geht die bromhaltige in die bromfreie über. Ähnlich weitgehende Reaktionen zeigt auch die Verbindung $C_6H_4Br_4N_2O_8$ Anilin gegenüber.

Digitized by Google

fassen den Körper vorläufig in der gleichen Weise auf, wie die entsprechende Chlorverbindung[1]) (vgl. den allgemeinen Teil).

Darstellung. 100 g des o-Kresolderivats werden in einem geräumigen Becherglas (2 Liter) mit 400 ccm konz. Schwefelsäure gut durchgerührt und die Mischung unter häufigem Umrühren etwa 2 Stunden in einem Heizbade auf 105° erhitzt. Unter starkem Schäumen und Entwicklung von Kohlendioxyd, roten Stickoxyden und etwas Brom, aber ohne ersichtliche Lösung geht die Umwandlung vor sich. Sobald die Gasentwicklung aufhört, läßt man erkalten, gießt auf Eis, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig oder Benzol um. Die Ausbeute am Rohprodukt beträgt 74—75 Proc. der berechneten.

In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung aus der Verbindung $C_6H_4Br_4N_2O_8$; zum Erhitzen genügt ein siedendes Wasserbad. Die Ausbeute beträgt 70—72 Proc. der berechneten.

Eigenschaften und Verhalten. Die Verbindung $C_{10}Br_8O_2$ bildet schwere weiße Prismen oder harte weiße Nadeln, die gegen 190° anfangen, gelb zu werden und bei raschem Erhitzen unter Entwicklung brauner Dämpfe und starkem Schäumen bei 207 bis 208° schmelzen. Die Schmelze enthält *Perbromindon.* In Benzol und Eisessig ist die Verbindung in der Hitze ziemlich löslich, weniger in der Kälte, in Äther und Benzin kaum löslich. Beim Kochen mit Methyl- und Äthylalkohol tritt Zersetzung ein, ebenso beim Kochen mit hochsiedenden indifferenten Lösungsmitteln, hier unter Bildung von *Perbromindon.*

Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0,3094 g Subst.: 0,1716 g CO_2, 0,0040 g H_2O. — 0,2421 g Subst.: 0,1320 g CO_2, 0,0078 g H_2O. — 0,2740 g Subst.: 0,5216 g AgBr.

$C_{10}Br_8O_2$	Ber. C 15,16		H 0,0		Br 80,80
	Gef. „ 15,13,	14,87	„ 0,14,	0,35	„ 81,01.

Molekulargewichtsbestimmung: 17,1 g Naphthalin, 0,3397 g Subst.: Depr. 0,17°. — 25,27 g Benzol, 0,3824 g Subst.: Siedepterh. 0,048°.

$C_{10}Br_8O_2$	Ber. M. 791,7	Gef. 818, 842.

Der Übergang des Körpers $C_{10}Br_8O_2$ in das *Perbromindon* C_9Br_6O beim Erhitzen erfolgt augenscheinlich direkt, Zwischenprodukte, wie sie beim Übergang der Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ in *Perchlorindon* C_9Cl_6O auftreten,[2]) haben trotz zahlreicher Ver-

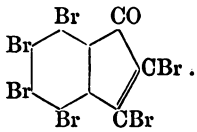
[1]) A. **367**, 1 (1909).
[2]) A. **394**, 7 (1912).

Digitized by Google

suche nicht festgehalten werden können, auch nicht beim Erhitzen in Nitrobenzollösung. In sehr kleiner Menge tritt bisweilen ein in farblosen Würfeln krystallisierendes Nebenprodukt auf, dessen Natur noch nicht festgestellt werden konnte. Leicht läßt sich das *Perbromindon* aus der Verbindung $C_{10}Br_8O_2$ durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessiglösung darstellen.

Außer durch Kochen mit Alkohol (vgl. oben) zersetzt sich der Körper $C_{10}Br_8O_2$ auch bei der Einwirkung von wäßrigem Aceton. Nach den bisherigen Beobachtungen wird bei diesen Zersetzungen 1 At. Brom gegen OR oder OH ausgetauscht; die Verbindungen sind nicht gefärbt. Neben ihnen entstehen immer gelbe Produkte, die 2 At. Brom weniger enthalten; auch Zinnchlorür wirkt ein, es entsteht eine Verbindung $C_{10}Br_6O_2H_2$, die nicht das Verhalten eines *Hexabrom-dioxy-naphthalins* zeigt. Eingehend untersucht sind die erwähnten Körper noch nicht.

Perbromindon;



Das Indonderivat wird am einfachsten mit Hilfe von Natriumacetat dargestellt. 5 g der Verbindung $C_{10}Br_8O_2$ werden feingepulvert mit 75 ccm Eisessig übergossen, 2,5 g krystallisiertes Natriumacetat zugesetzt und dann erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des Indons aus, der Rest wird durch Zusatz von wenig Wasser abgeschieden. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig oder Benzol-Benzin um.

Sehr gut gelingt die Darstellung auch durch Erhitzen mit Nitrobenzol. 5 g des Ausgangsmaterials werden mit 15 ccm Nitrobenzol so lange zum gelinden Sieden erhitzt, als noch Gasentwicklung und Abspaltung von Brom bemerkbar ist, dann erkalten gelassen, mit etwas Benzin verdünnt und abgesaugt. Die Reaktion verläuft sehr glatt, bei einem im Kohlensäurestrom ausgeführten quantitativen Versuche wurden 128 ccm CO erhalten (ber. 126,6 ccm) und 2,6 g rohes Perbromindon (ber. 3 g). Oder man erhitzt den Körper $C_{10}Br_8O_2$ in nicht zu großen Mengen über freier Flamme vorsichtig zum Schmelzen. Die Reaktion geht bald zu Ende, doch ist zu beachten, daß

Digitized by Google

keine Schwärzung der braunen Schmelze eintritt. Nach dem Erkalten wird wie oben gereinigt. Hier und bei der Darstellung mit Nitrobenzol scheiden sich aus den Mutterlaugen zuweilen farblose Krystalle aus, die unter Zersetzung bei 254° schmelzen.

Das *Perbromindon* bildet feine, intensiv gelbe glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 195—196°. In Eisessig und Benzol löst es sich in der Kälte schwer, in Äther und Benzin ist es fast unlöslich.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 50—60° getrocknet.

0,2275 g Subst.: 0,1494 g CO_2, 0,0038 H_2O. — 0,2555 g Subst.: 0,1651 g CO_2, 0,0094 g H_2O. — 0,1407 g Subst.: 0,2628 g Ag Br. — 0,2694 g Subst.: 0,5022 g Ag Br.

C_9Br_6O	Ber.	C 17,89	H 0,00	Br 79,46
	Gef.	„ 17,91; 17,62	„ 0,19; 0,32	„ 79,49; 79,34

Analyse 1 und 3 betrifft ein mit Natriumacetat dargestelltes Präparat, 2 und 4 ein durch Schmelzen gewonnenes.

Anilid $C_9Br_5(NHC_6H_5)O$. Man übergießt das Perbromindon mit ausreichend Anilin, erwärmt kurz oder läßt das Gemisch einige Zeit stehen, verdünnt mit Alkohol, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig oder aus Benzol um. Schwerlöslich in den meisten Lösungsmitteln, krystallisiert es aus Eisessig in schön roten Nadeln, aus Benzol in scharlachroten, glänzenden, rhombischen Täfelchen, die unter Zersetzung bei 224° schmelzen.

0,1012 g Subst.: 0,1538 g AgBr.

$C_{15}H_5Br_5NO$ Ber. Br 64,92 Gef. 64,67.

Digitized by Google

Untersuchungen über intramolekulare Atomverschiebungen.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Bonn und Königsberg.]

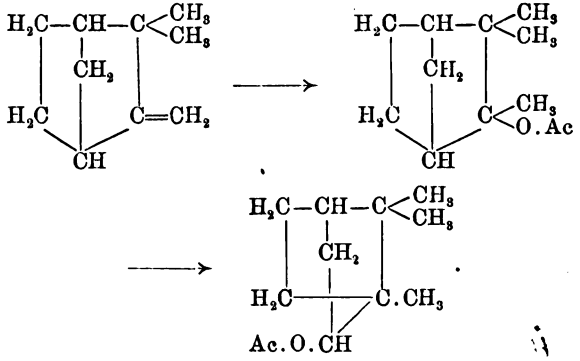
I. Über die Anlagerung von Alkoholen an Camphen;

von *Hans Meerwein* und *Leo Gérard.*

(Eingelaufen am 18. Oktober 1923).

Camphen vereinigt sich mit organischen Säuren unter Umlagerung des Kohlenstoffskeletts zu Estern des Isoborneols. Die Reaktion wird durch geringe Mengen Schwefelsäure in hohem Grade katalytisch beschleunigt.[1])

H. Meerwein und K. van Emster[2]) haben nachgewiesen, daß hierbei zunächst unter normaler Anlagerung der Säure an Camphen *Ester des tertiären Camphenhydrats* entstehen, die sich in zweiter Phase zu den *Isobornylestern* isomerisieren:



Die Auslösung des Umlagerungsvorganges erfolgt durch Ionisation der Säureester, die durch Komplex- oder Solvat-bildung bewirkt, bzw. vergrößert wird.[3])

In gleicher Weise wie organische Säuren *vermögen sich auch Alkohole mit Camphen zu vereinigen.*[4]) In diesem Falle ist

[1]) Bertram u. Walbaum, J. pr. [2] 49, 5 (1894).

[2]) B. 53, 1815 (1920); ausführlichere Mitteilungen hierüber erfolgen in einer späteren Abhandlung.

[3]) Vgl. H. Meerwein u. K. van Emster, B. 55, 2508 (1922).

[4]) Semmler, B. 33, 3429 (1900).

Digitized by Google

für das Eintreten der Reaktion die Anwesenheit von Schwefelsäure oder einer anderen starken Säure *Voraussetzung.* Aus Analogiegründen hat man ohne weiteres angenommen, daß bei dieser Reaktion *Äther des Isoborneols* entstehen, ohne daß jedoch bisher für diese Ansicht irgendein experimenteller Beweis beigebracht worden ist. Die Tatsache, daß die gleichen Äther beim *Erwärmen von Isoborneol mit alkoholischer Schwefelsäure* entstehen[1]), kann bei der Leichtigkeit, mit der das Isoborneol unter Wasserabspaltung in Camphen übergeht, nicht als Beweis für die angenommene Formulierung gelten, vielmehr muß nach den Untersuchungen von Hesse[2]) angenommen werden, daß die Alkylierung des Isoborneols beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure in Wirklichkeit auf einer Anlagerung von Alkohol an intermediär entstehendes Camphen beruht.

Eine analoge Formulierung dieser Reaktion, wie sie oben für die Anlagerung organischer Säuren an Camphen gegeben wurde, erschien von vornherein wenig wahrscheinlich, da eine direkte Isomerisation der Camphenhydrat-äther zu Isobornyläthern, die die Ionisationsfähigkeit der ersteren zur Voraussetzung hat, kaum angenommen werden kann. Es schien mir daher zur Erweiterung unserer Kenntnisse über intramolekulare Atomverschiebungen von Interesse, den Vorgang der *Anlagerung von Alkoholen an Camphen* in seinen einzelnen Reaktionsphasen klarzulegen.

Zunächst galt es nachzuweisen, daß die beim Erwärmen von Camphen bzw. Isoborneol mit alkoholischer Schwefelsäure entstehenden Äther tatsächlich *Isobornyläther* und nicht etwa *Äther des tertiären Camphenhydrats* darstellen, daß also die Anlagerung von Alkoholen an Camphen mit einer intramolekularen Umlagerung verbunden ist.

Dieser Nachweis gelang ohne Schwierigkeit durch einen Vergleich der aus Camphen gewonnenen Äther mit denjenigen, die einerseits aus Isoborneol, andererseits aus Camphenhydrat durch Umsetzung ihrer Alkalialkoholate mit Halogenalkylen erhalten wurden. Die folgende Gegenüberstellung der *physikalischen Eigenschaften* der so gewonnenen Äther, im Verein mit

---

[1]) Bertram u. Walbaum, J. pr. [2] **49**, 8 (1894).
[2]) B. **39**, 1138 (1906).

Digitized by Google

dem weiter unten beschriebenen verschiedenen *chemischen* Verhalten der Isobornyl- und Camphenhydrat-äther lassen keinen Zweifel darüber bestehen, ***daß bei der Anlagerung** von Alkoholen an Camphen als Endprodukte der Reaktion Isobornyl-äther entstehen.*

Äther	Siedep.	Siedep.$_{17}$	Schmelzp.	d^{20}_{4}
Isobornyl-methyläther aus Camphen und Methylalkohol . .	191,5°	78,0°	Erstarrt nicht beim Abkühlen auf — 20°	0,9263
Isobornyl-methyläther aus Isoborneol-natrium und Jodmethyl	191,0°	78,0°	Erstarrt nicht beim Abkühlen auf — 20°	0,9250
Camphenhydrat-methyläther aus Camphenhydrat-kalium u. Jodmethyl	201,5°	88,5°	+ 12°	0,9477

Einen Einblick in den wahren Verlauf dieser Reaktion gewannen wir, als wir die *Einwirkung von Alkoholen auf Camphenchlorhydrat* genauer untersuchten. Wie schon H. Meerwein und K. van Emster[1]) gefunden haben, wird das Camphen-chlorhydrat durch Alkohole, insbesondere Methylalkohol, schon in der Kälte rasch unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt, so daß es möglich ist, das Camphen-chlorhydrat in alkoholischer Lösung mit Lauge direkt titrimetrisch zu bestimmen. Das Alkali wird hierbei allmählich, entsprechend der Zersetzung des Camphenchlorhydrats, verbraucht. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion praktisch vollständig.

Entfernt man dagegen die bei der Zersetzung des Camphen-chlorhydrats sich abspaltende Salzsäure nicht ständig durch fortgesetzte Zugabe von Lauge, sondern läßt das Camphen-chlorhydrat mit dem Alkohol in *saurer* Lösung stehen und bestimmt nach gewissen Zeiten in gesonderten Proben die bei dieser Reaktion abgespaltene Salzsäure nach dem früher angegebenen Verfahren[2]) durch Titration mit Natriumäthylatlösung in *Gegenwart von Äther*, so beobachtet man eine sehr eigentümliche Erscheinung. Das Camphen-chlorhydrat wird zu-

[1]) B. **53**, 1822 (1920).
[2]) B. **55**, 2512, 2525 (1922).

Digitized by Google

nächst außerordentlich rasch zersetzt, *die abgespaltene Salzsäure erreicht jedoch nicht 100 Proc.*, sondern beträgt, je nach dem angewandten Alkohol und der eingehaltenen Temperatur, im Maximum 80—90 Proc. der theoretischen Menge, *um dann wieder langsam abzunehmen*. Verfolgt man die Reaktion viele Stunden bzw. Tage hindurch weiter, so verringert sich die abgespaltene Salzsäure zunächst immer mehr, *erreicht nach einiger Zeit ein Minimum*, das je nach dem angewandten Alkohol bei 40 bis 60 Proc. liegt, um dann wieder langsam bis auf 100 Proc. anzusteigen. Die folgende Kurventafel erläutert die eigenartigen Verhältnisse.

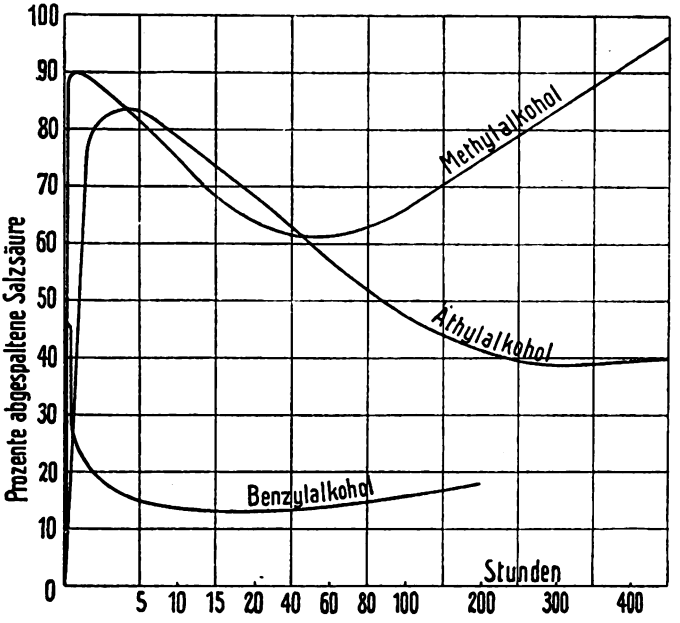


Fig. 1.
10 g Camphen-chlorhydrat in 100 ccm Alkohol, Temp. 20°.

Aus dem komplizierten Verlauf der Kurven erkennt man ohne weiteres, daß dieselben nur durch *Übereinanderlagerung mehrerer nebeneinander verlaufender Reaktionen* zustande kommen können.

Um hierüber näheren Aufschluß zu gewinnen, haben wir gleichzeitig neben der *freien Salzsäure* die in der alkoholischen

Digitized by Google

Lösung enthaltenen Mengen *Camphen-chlorhydrat* und *Isobornylchlorid* nach dem früher angegebenen Verfahren[1]) *quantitativ bestimmt.* Hierbei ergab sich, daß der *Camphen-chlorhydratgehalt* gleich zu Beginn der Reaktion bis auf wenige Procente herab-

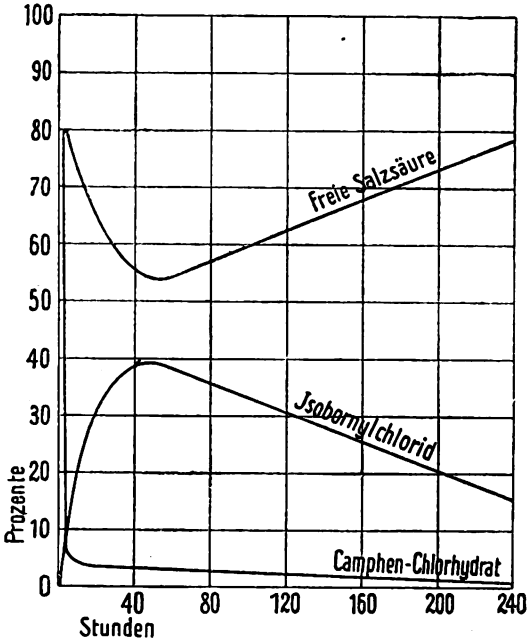


Fig. 2. 10 g Camphen-chlorhydrat in 100 cmm Methylalkohol, Temp. 20°.

sinkt, um im weiteren Verlauf nur noch ganz langsam abzunehmen. Der *Gehalt an Isobornylchlorid*, der anfänglich gleich Null ist, steigt im Laufe der Zeit bis zu einem *Maximum, das genau an der Stelle liegt, wo sich das Minimum des Gehaltes an freier Salzsäure befindet.* Hierauf nimmt der Isobornylchloridgehalt wieder ab, um schließlich, wenn der Gehalt an freier Salzsäure 100 Proc. erreicht hat, völlig zu verschwinden. In den Tafeln II und III ist das *Verhalten des Camphen-chlorhydrats gegenüber Methyl- und Äthylalkohol bei 20°* graphisch dargestellt. Mit den höher molekularen Alkoholen verläuft die Reaktion

[1]) H. Meerwein u. K. van Emster, B. 55, 2507 (1922).

Digitized by Google

analog, jedoch so langsam, daß sie sich schlecht bis zum Ende verfolgen läßt.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich entnehmen, daß sich bei der Einwirkung von Alkoholen auf Camphenchlorhydrat

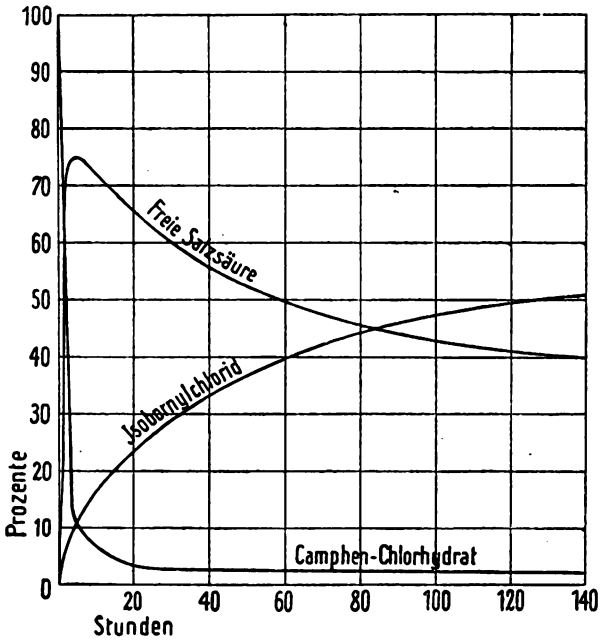


Fig. 8. 10 g Camphen-chlorhydrat in 100 ccm Äthylalkohol, Temp. 20°.

folgende, teils neben-, teils nach-einander verlaufende Reaktionen abspielen:

1. *Umsetzung des Camphen-chlorhydrats mit dem Alkohol zu Camphen-hydrat-äthern und Salzsäure* (Phase I → II in dem unten wiedergegebenen Reaktionsschema).

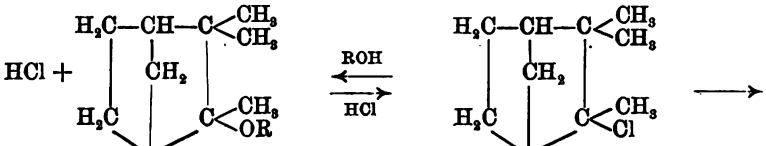
Die Reaktion ist umkehrbar (vgl. weiter unten die Einwirkung von Säuren auf Camphen-hydrat-äther) und entspricht vollkommen der Umsetzung des Triphenylchlormethans mit Alkoholen zu Triphenylcarbinol-äthern. Ein Teil der Camphenhydratäther zerfällt in der sauren Lösung in Camphen und Alkohol.

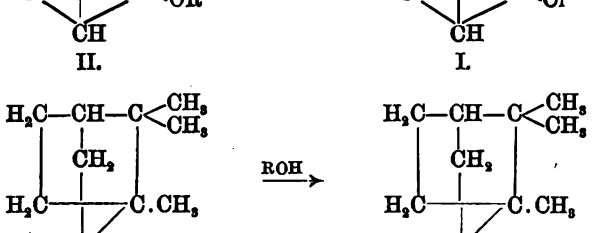
Digitized by Google

2. *Umlagerung des noch unzersetzt gebliebenen Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid* (Phase I → III). Dadurch, daß das Camphen-chlorhydrat ständig dem Gleichgewicht, das sich zwischen Camphen-chlorhydrat, Alkohol, Camphen-hydratäther (bzw. Camphen) und Salzsäure einstellt, entzogen wird, findet eine allmähliche vollkommene Spaltung des Camphenhydratäthers statt, so daß derselbe schließlich ganz aus der Lösung verschwindet.

3. *Umsetzung des durch Umlagerung des Camphen-chlorhydrats entstehenden Isobornylchlorids mit dem Alkohol zu Isobornyläthern* (Phase III → IV). Das Isobornylchlorid verschwindet daher allmählich aus der Lösung und die freie Salzsäure nimmt wieder zu. Erreicht der Gehalt an freier Salzsäure 100 Proc., so enthält die Lösung ausschließlich den Isobornyläther.

Folgendes Formelschema veranschaulicht die einzelnen Reaktionsphasen:





Die Richtigkeit dieser Interpretation obiger Kurvenbilder vermochten wir auf *präparativem* Wege zu beweisen. Läßt man nämlich eine ätherische Lösung von Camphen-chlorhydrat unter kräftigem Rühren in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Methylalkohol eintropfen, und zwar in dem Maße, daß die Reaktion der Lösung niemals sauer wird, so erhält man in einer Ausbeute von etwa 50 Proc. den *Camphenhydrat-methyläther* (II), der in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Camphenhydrat-

Digitized by Google

kalium und Jodmethyl gewonnenen Präparat übereinstimmt. *Damit ist nachgewiesen, daß der Camphenhydrat-methyläther das erste Umsetzungsprodukt von Camphen-chlorhydrat mit Methylalkohol darstellt.*

Läßt man dagegen Camphen-chlorhydrat mit Methylalkohol etwa 14 Tage bei etwa 30° stehen, bis der Gehalt an freier Salzsäure nicht mehr zunimmt, so erhält man beim Aufarbeiten nicht mehr den Camphenhydrat-methyläther, sondern den *Isobornyl-methyläther* (IV), identisch mit dem aus Isoborneol-natrium und Jodmethyl gewonnenen Produkt. Denselben Äther gewinnt man durch Erwärmen von Camphen mit Methylalkohol und Salzsäure, sowie durch direkte Umsetzung von Isobornylchlorid mit Methylalkohol. Schließlich vermochten wir den Camphenhydrat-methyläther durch Erwärmen mit methylalkoholischer Sälzsäure in Isobornyl-methyläther umzuwandeln.

In ganz analoger Weise vollzieht sich naturgemäß die Bildung der Isobornyläther beim Erwärmen von Camphen mit Alkoholen *in Gegenwart anderer Mineralsäuren.* In allen Fällen entstehen zunächst *Ester des tertiären Camphenhydrats*, die sich in zweiter Phase in die *Isobornyl-ester* umlagern. Letztere setzen sich mit den Alkoholen zu *Isobornyl-äthern* um. Die *Geschwindigkeit der Reaktion* hängt außer von der *Natur des Alkohols*[1]) ab von der *Reaktionsfähigkeit* und der damit parallel laufenden *Umlagerungsfähigkeit der Camphenhydrat- und Isobornylester.* In einer späteren Abhandlung wird gezeigt werden, daß diese bei den Schwefelsäure- und Arylsulfonsäure-estern viel größer ist, als bei den Estern der Halogenwasserstoffsäuren. Daher auch die überragende katalytische Wirkung der Schwefelsäure.

Durch die vorstehende Untersuchung dürfte die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Bildung der Isobornyläther beim Erwärmen von Camphen mit Alkoholen in Gegenwart von Mineralsäuren in allen Einzelheiten ihre befriedigende Antwort gefunden haben.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über die auffallen-

---

[1]) Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit wachsendem Molekulargewicht des Alkohols, d. h. mit abnehmender Dielektrizitätskonstante derselben; vgl. H. Meerwein u. J. Joussen, B. 55, 2530 (1922).

Digitized by Google

den, von den gewöhnlichen Äthern abweichenden *Eigenschaften der Camphenhydrat-äther.* Diese Sonderstellung ist dadurch bedingt, daß in ihnen die —OR-Gruppe an ein *tertiäres* C-Atom von *ausgesprochen positivem Charakter* gebunden ist. Die Camphenhydrat-äther nähern sich daher in ihrem Verhalten den Alkoholaten. Schon durch verdünnte Mineralsäuren oder durch Erwärmen mit schwachen organischen Säuren, z. B. Essigsäure, werden sie leicht und quantitativ zersetzt. Hierbei entstehen vermutlich zunächst die Ester des Camphenhydrats, die bei Verwendung verdünnter Mineralsäuren oder organischer Säuren vollständig in Camphen und Säure zerfallen. Die fortschreitende Zersetzung der Camphenhydrat-äther kann daher leicht durch Titration des Camphens mit Benzopersäure quantitativ verfolgt werden. So wird der besonders labile Camphenhydrat-*äthyl*äther beim sechsstündigen Schütteln mit 1-proc. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zu 41 Proc. in Camphen und Alkohol gespalten. Der wesentlich beständigere Camphenhydrat-*methyl*äther bleibt unter diesen Bedingungen nahezu unverändert.

Beim Erwärmen mit Eisessig auf 80° ist die Spaltung des Camphenhydrat-methyläthers in Camphen und Methylalkohol schon nach $^3/_4$ Stunden vollständig. Da unter diesen Bedingungen der Isobornyl-methyläther überhaupt nicht verändert wird, ist es möglich, *die beiden isomeren Äther in einfacher Weise nebeneinander quantitativ zu bestimmen.* Auch beim Erwärmen mit kleinen Mengen *wasserfreier Metallchloride*, wie $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $FeCl_3$ und $HgCl_2$, erfolgt ein rascher und glatter Zerfall der Camphenhydrat-äther in Camphen und Alkohol. Demgegenüber sind die Isobornyläther weit beständiger. Nur beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und $SnCl_4$ findet auch bei diesen eine allmähliche Zerlegung in Camphen und Alkohol statt, die übrigen Metallchloride sind auch beim Siedepunkt der Äther ohne merkliche Einwirkung. Dieses verschiedene Verhalten gestattet eine rasche *Unterscheidung der Isobornyl- und Camphenhydratäther*, indem man in einem geeigneten Apparat den zeitlichen Temperaturabfall der siedenden Äther in Gegenwart von Quecksilberchlorid beobachtet.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung von Isobornyl-methyläther.

a) *Aus Camphen, Methylalkohol und Schwefelsäure.*

Wir folgten im wesentlichen den Angaben von Semmler.[1]) Da der Äther durch Destillation niemals ganz frei von Camphen zu erhalten war, behandelten wir ihn, ohne ihn zu verdünnen, mit Ozon, solange dasselbe noch absorbiert wurde, kochten einige Stunden über Natrium, um die gebildeten Oxydationsprodukte zu entfernen und destillierten vom Natrium ab. Siedep. = 191,5°; Siedep.$_{17}$ = 78°; d^{20}_4 = 0,9263; n^{20}_D = 1,46282. Der Äther erstarrt nicht beim Abkühlen auf — 20°.

Bei der *Methoxylbestimmung* wurden anfänglich stets zu niedrige Werte gefunden, eine Beobachtung, die schon Bertram und Walbaum[2]) gemacht haben. Erst als wir nach dem Vorschlage von Weishut[3]) zu der Jodwasserstoffsäure 3 ccm Phenol hinzufügten, erhielten wir richtige Zahlen.

0,2577 g Subst.: 15,2 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{17}OCH_3$ Ber. OCH_3 18,45 Gef. 18,30.

Aus *optisch aktivem Camphen* $[\alpha]^{21}_D$ = + 50,75° in Toluollösung, erhielten wir nach dreistündigem Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure einen *optisch aktiven Isobornylmethyläther* $[\alpha]^{21}_D$ = — 14,82°. Diese Tatsache ist bemerkenswert, da bekanntlich bei der Einwirkung von Eisessig–Schwefelsäure auf optisch aktives Camphen stets *völlig inaktives Isobornyl-acetat* erhalten wird.[4]) Beim längeren Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure wird auch der Isobornylmethyläther allmählich racemisiert. Nach 30stündigem Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure zeigte der obige Isobornyl-methyläther nur noch die spezifische Drehung:

$$[\alpha]^{17}_D = - 3{,}41°.$$

---

[1]) B. **33**, 3420 (1900).

[2]) J. pr. [2] **49**, 9 (1894). Dieselbe Beobachtung machten wir auch bei der Nachprüfung der von Hesse (B. **39**, 1141 (1906) angegebenen quantitativen Bestimmungsmethode von Borneol neben Isoborneol. Auch hier erhielten wir erst nach Zusatz von Phenol übereinstimmende Zahlen.

[3]) M. **33**, 1165 (1912).

[4]) Vgl. Lipp, Kunststoffe **1**, 343 (1911).

Digitized by Google

b) *Aus Isoborneol-natrium und Jodmethyl.*

51,4 g Isoborneol werden in 100 g Xylol gelöst und mit 7,7 g Natrium — rascher reagiert Kalium — am Rückflußkühler bis zur Auflösung des Natriums erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung wurden nach und nach 50 g Jodmethyl hinzugefügt. Nach etwa 10 Minuten tritt unter starker Wärmeentwicklung die Reaktion ein, die durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird. Der erhaltene *Isobornyl-methyläther* besaß folgende Eigenschaften: Siedep. = 191°; Siedep.$_{17}$ = 78°; d_4^{20} = 0,9250; n_D^{20} = 1,46252.

c) *Aus Camphen-chlorhydrat und Methylalkohol.*

82 g Camphen-chlorhydrat werden in 400 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, und die Mischung bei etwa 30° stehen gelassen. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung eines Öles, dessen Menge mit der Zeit zunimmt. Durch Titration der freien Salzsäure wurde festgestellt, daß die Reaktion nach 15 Tagen nahezu beendet war. Erhalten 53 g *Isobornyl-methyläther* von folgenden Eigenschaften:

Siedep. = 191,5°; Siedep.$_{19}$ = 80°; d_4^{20} = 0,9277.

Bei Verwendung desselben optisch aktiven Camphens wie oben, $[\alpha]_D^{21} = +50{,}75°$, wurde ein Isobornyl-methyläther von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{25} = -23{,}4°$ erhalten. Die spezifische Drehung ist also fast doppelt so groß, wie bei dem aus Camphen und methylalkoholischer *Schwefelsäure* gewonnenen Präparat. Die Schwefelsäure hat also bereits bei der Darstellung eine teilweise Racemisierung des Äthers bewirkt.

In bezug auf die *chemischen Eigenschaften des Isobornyl-methyläthers* sei hervorgehoben, daß wir das von Bertram und Walbaum beobachtete labile Additionsprodukt von Bromwasserstoffsäure an den Äther nicht erhalten konnten, vielmehr stellten wir fest, daß der Isobornyl-methyläther durch *gasförmige Bromwasserstoffsäure* leicht zu *Isobornylbromid* gespalten wird. Auch durch Salzsäure erfolgt, wenn auch langsamer, die gleiche Spaltung.

Dagegen erhielten wir beim Schütteln mit einer gesättigten Ferrocyankaliumlösung unter Zusatz von Salzsäure eine krystallinische *Ferro-cyanwasserstoffsäure-Verbindung* der Zusammen-

Digitized by Google

setzung: $3C_{10}H_{17}OCH_3$, $H_4Fe(CN)_6$. Dieselbe zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 170°.

0,1414 g Subst.: 7,6 ccm n/10-NaOH.

$3C_{10}H_{17}OCH_3.H_4Fe(CN)_6$ Ber. $H_4Fe(CN)_6$ 30,0 Gef. 29,2.

Durch Erhitzen mit *wasserfreiem Chlorzink* wird der Isobornylmethyläther rasch, durch *Zinntetrachlorid* langsam in Camphen und Methylalkohol gespalten. Die übrigen Metallchloride sind auch beim Siedepunkt des Äthers ohne nennenswerte Einwirkung.

II. Darstellung von Camphenhydrat-methyläther.

a) *Aus Camphenhydrat-kalium und Jodmethyl.*

Das Camphenhydrat wurde durch *Hydrolyse von Camphenchlorhydrat* gewonnen[1]):

In eine Lösung von 195 g Camphen in 85 g Äther werden bei + 5° 55 g trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch bleibt 20 Stunden bei etwa 20° stehen. Es enthält dann nur noch geringe Mengen freier Salzsäure und gemäß der Titration etwa 200 g Camphenchlorhydrat.[2]) Die ätherische Lösung wird in 1 Liter Wasser gegossen und unter kräftigem Turbinieren und anfänglicher Kühlung mit Eiswasser aus einem Tropftrichter mit 550 ccm 10-proc. Natronlauge versetzt in dem Maße, daß die Lösung stets schwach sauer bleibt, was durch Zugabe von Phenolphthalein kontrolliert wird. Die Operation dauert 10 Stunden. Die ätherische Lösung wird abgetrennt und zur Zerstörung des Isobornylchlorids, das bei der nachfolgenden Verarbeitung durch Salzsäure-abspaltung das gebildete Camphenhydrat wieder zersetzen würde, mit 100 ccm 20-proc. alkoholischer Kalilauge 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei ist darauf zu achten, daß eine *homogene* Mischung entsteht, da andernfalls, infolge vorübergehender saurer Reaktion der ätherischen Lösung, das Camphenhydrat vollständig zerstört werden kann. Die alkoholisch-alkalische Lösung wird mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst Äther, Alkohol und das leichtflüchtige Camphen mit den Wasserdämpfen übergehen. Man destilliert so lange, bis der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist. Dieselbe wird abgesogen, mit Wasser gewaschen und in wenig Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Camphenhydrat nach dem Abdestillieren des Äthers *über Natrium* unter schwach vermindertem Druck aus einem Ladenburgkolben fraktioniert. Das *Camphenhydrat*[3]) geht unter 187 mm Druck bei 154° als farblose, sofort erstarrende Masse über. Es besitzt

[1]) Vgl. H. Meerwein u. K. van Emster, B. 53, 1822 (1920).

[2]) Zur Analysenmethode vgl. B. 55, 2523 (1922).

[3]) Vgl. Aschan, A. 383, 17 (1911).

Digitized by Google

einen ausgesprochen mentholartigen Geruch. Erstarrungsp. 145° Schmelzpunkt nach dem Sublimieren 147°. Ausbeute 98 g, entsprechend 55 Proc. der Theorie, bezogen auf Camphen-chlorhydrat. Die Ausbeute kann vergrößert werden, wenn man das mit den Wasserdämpfen abdestillierte Camphen, das noch erhebliche Mengen Camphenhydrat enthält, aufarbeitet.

Das Camphenhydrat reagiert wie die meisten tertiären Alkohole kaum mit Natrium, wohl aber läßt es sich durch Erwärmen seiner Xylol- oder Toluol-lösung mit Kalium oder weniger gut mit einer Legierung von Kalium und Natrium[1]) in sein *Kaliumsalz* überführen. 51 g Camphenhydrat werden in 75 g Xylol gelöst und 13 g Kalium hinzugegeben. Die Auflösung des Kaliums, die ohne äußere Wärmezufuhr einsetzt, wird gegen Schluß durch Erhitzen vollendet. Nach dem Erkalten werden 60 g Jodmethyl nach und nach hinzugefügt und die nach einiger Zeit lebhaft eintretende Reaktion durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Das Reaktionsgemisch wird mit Dampf destilliert, die Xylollösung abgetrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Xylols der Rückstand über Kalium unter vermindertem Druck fraktioniert. Erhalten 41 g Camphenhydrat-methyläther, entsprechend 74 Proc. der Theorie. Zur Entfernung geringer Camphenmengen wurde der Äther, wie beim Isobornyl-methyläther angegeben, mit Ozon behandelt.

Der *Camphenhydrat-methyläther* besitzt einen schwachen, noch etwas an Camphenhydrat erinnernden Geruch. Siedepunkt = 201,5°; Siedep.$_{17}$ = 88,5°; d^{20}_4 = 0,9477; n^{20}_D = 1,47153. Beim Abkühlen erstarrt der Camphenhydratmethyläther zu einer durchsichtigen, krystallinischen Masse vom Schmelp. + 12°.

0,1308 g Subst.: 0,3760 g CO_2, 0,1426 g H_2O. — 0,3530 g Subst.: 20,8 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{17}OCH_3$	Ber. C 78,50	H 11,98	OCH_3 18,45
	Gef. „ 78,42	„ 12,20	„ 18,30.

Der *Camphenhydrat-äthyläther* kann nicht auf analoge Weise gewonnen werden.

b) *Aus Camphen-chlorhydrat und Methylalkohol.*

In eine Lösung von 500 g Camphen in 200 g Äther werden bei + 5° 166 g trockene Salzsäure eingeleitet. Die

[1]) Vgl. Baeyer, B. **26**, 826, 2560 (1893); Brühl, B. **24**, 3375 (1891).

Digitized by Google

Mischung bleibt über Nacht bei etwa 20° stehen. Am folgenden Tage wurde durch Titration ein Gehalt von 440 g Camphen-chlorhydrat ermittelt. Unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eiswasser läßt man die ätherische Lösung von Camphenchlorhydrat in 900 ccm absoluten Methylalkohol eintropfen, in dem 970 g *feinst pulverisiertes und gesiebtes* wasserfreies Kaliumcarbonat aufgeschlemmt werden. Es ist peinlich darauf zu achten, daß die durch Phenolphthalein rosa gefärbte Lösung nicht entfärbt wird, und dementsprechend wird der Zufluß der Camphen-chlorhydratlösung geregelt. Zweckmäßig wird auf den Apparat noch ein Tropftrichter mit Natriummethylat-lösung montiert, aus dem man, falls die Reaktion vorübergehend sauer wird, einige Tropfen zufließen lassen kann. Nach 12stündigem Turbinieren wird das Reaktionsgemisch zur Zersetzung des Isobornylchlorids mit 200 ccm 20-proc. alkoholischer Kalilauge 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf mit Dampf destilliert. Im Destillat wird die obere Schicht abgetrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet, und nach Abdestillieren des Äthers und Alkohols der Rückstand unter vermindertem Druck aus einem Ladenburg-Kolben über Natrium fraktioniert. Nach zweimaligem Fraktionieren wurden 180 g reiner *Camphenhydrat-methyläther*, entsprechend 42 Proc. der Theorie, von folgenden Eigenschaften erhalten: Siedep. = 201,5°; Siedep.$_{17}$ = 89°; Erstarrungsp. + 14°; d^{20}_4 = 0,9481.

Ein in gleicher Weise aus *optisch aktivem Camphen* $[\alpha]^{21}_D$ = + 50,75° dargestellter Camphenhydrat-methyläther zeigte die spez. Drehung $[\alpha]^{21}_D$ = − 12,71°.

Mit Ferrocyankaliumlösung und Salzsäure geschüttelt, liefert der Camphenhydrat-methyläther, ebenso wie der Isobornyl-methyläther, eine krystallinische, gleich zusammengesetzte *Ferrocyanwasserstoffsäure-Verbindung*: $3C_{10}H_{17}OCH_3$, $H_4Fe(CN)_6$.

0,2203 g Subst.: 11,84 ccm n/10-NaOH.

$3C_{10}H_{17}OCH_3$, $H_4Fe(CN)_6$ Ber. $H_4Fe(CN)_6$ 30,0 Gef. 29,0.

Der in gleicher Weise aus Camphen-chlorhydrat und *Äthyl*alkohol gewonnene *Camphenhydrat-äthyläther* bildet ein farbloses, dem Methyläther im Geruch gleichendes Öl von folgenden Eigenschaften: Siedep.$_{17}$ = 93°; d^{20}_4 = 0,9350. Beim Abkühlen erstarrt er nicht. Beim Erhitzen über 200° zerfällt der Äther

Digitized by Google

fast augenblicklich in Camphen und Alkohol. Die Ausbeute an Camphenhydratäthyläther beträgt nur etwa 10 Proc., was auf die außerordentliche Empfindlichkeit des Äthers gegenüber Säuren zurückzuführen ist.

0,1536 g Subst.: 0,4457 CO_2, 0,1694 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_7$	Ber. C 79,04	H 12,18
	Gef. „ 79,16	„ 12,34.

III. Verhalten der Camphenhydrat-äther.

a) *Spaltung durch Säuren und wasserfreie Metallchloride.*

Charakteristisch für die Camphenhydrat-äther ist, wie bereits im theoretischen Teil hervorgehoben wurde, ihr leichter *Zerfall in Alkohol und Camphen.*

Beim *Erhitzen mit kleinen Mengen* $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $FeCl_3$ *und* $HgCl_2$ wird der Camphenhydrat-methyläther in wenigen Minuten in Camphen und Methylalkohol zerlegt. Besonders geeignet zur raschen *Unterscheidung des Camphenhydrat- und Isobornyl-methyläthers* ist das *Verhalten gegenüber Quecksilberchlorid.* Fügt man zu dem unter Rückfluß siedenden Camphenhydrat-methyläther einige Milligramme Quecksilberchlorid, so fällt ein in den Dampf des siedenden Äthers eintauchendes Thermometer innerhalb 5 Minuten von 200 auf 87°. Beim Isobornyl-methyläther erfolgt keine Änderung des Siedepunktes. Bei Gemischen der beiden Äther beobachtet man einen langsameren und nicht so weit gehenden Temperaturabfall.

Gasförmige Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zerlegen die Camphenhydrat-äther sofort in Alkohol und Camphen-chlorhydrat bzw. Camphen-bromhydrat, die sich jedoch rasch in Isobornylchlorid bzw. Isobornylbromid umlagern.

Durch *1-proc. Schwefelsäure* wird der Camphenhydrat-*methyl*-äther sehr langsam, der Camphenhydrat-*äthyl*-äther rasch in Camphen und Alkohol gespalten. 5 g des Äthers wurden mit 30 ccm 1-proc. Schwefelsäure geschüttelt, der Äther abgetrennt getrocknet und der Gehalt an gebildetem Camphen durch Titration mit n/4-Benzopersäure ermittelt. Es waren gespalten vom Camphenhydrat-*methyl*äther nach 6 Stunden 1 Proc., vom Camphenhydrat-*äthyl*äther nach 6 Stunden 41,04 Proc.

Digitized by Google

b) *Quantitative Bestimmung von Camphenhydrat-methyläther neben Isobornyl-methyläther.*[1])

Eisessig spaltet die Camphenhydratäther unter intermediärer Bildung von *Camphenhydrat-acetat* in Camphen und Alkohol. Die Zersetzung erfolgt bei dem Camphenhydrat-*methyl*-äther bei Zimmertemperatur sehr langsam, bei dem Camphenhydrat-*äthyl*-äther rasch (nach 1 Stunde 39,5 Proz.). Bei 80° ist jedoch auch beim Camphenhydrat-*methyl*äther die Umsetzung nach 40 Minuten vollständig. Da der Isobornylmethyläther unter diesen Bedingungen fast nicht angegriffen wird, läßt sich auf diesem Wege in einem Gemisch der beiden isomeren Äther der Gehalt an Camphenhydratmethyläther auf einfache Weise quantitativ ermitteln. Ein eventueller Camphen-gehalt kann in einer gesonderten Probe leicht durch Titration mit Benzopersäure bestimmt werden.

Ausführung der Bestimmung. 0,2 g des zu untersuchenden Äthergemisches werden in 4 ccm Eisessig[2]) gelöst und im zugeschmolzenen Röhrchen 40 Minuten auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen spült man den Inhalt mit etwas Chloroform in eine Stöpselflasche, versetzt mit 15 ccm n/4-Benzopersäure-Chloroformlösung, läßt etwa 12 Stunden bei 0° stehen und titriert nach Zusatz von Jodkalium die unverbrauchte Benzopersäure mit n/10-Thiosulfatlösung zurück.

Isobornylmethyläther. 0,1440 g Isobornyl-methyläther verbrauchten 0,33 ccm n/10-Thiosulfat, entsprechend einer Umsetzung von 1,9 Proc. Der Wert erwies sich bei mehreren Versuchen als nahezu konstant. Dieser geringfügigen Zersetzung des Isobornyl-methyläthers durch Eisessig läßt sich durch eine entsprechende Korrektur der Camphenhydrat-äther-werte Rechnung tragen.

Camphenhydrat-methyläther. 0,1460 g Camphenhydrat-methyläther verbrauchten 17,40 ccm n/10-Thiosulfat, entsprechend 100,2 Proc.

Gemische von Isobornylmethyläther und Camphenhydratmethyläther.

Isobornyl-methyläther	Camphenhydrat-methyläther		ccm n/10-Thiosulfat (korr.)	Gef. Camphenhydrat-methyläther
	g	Proc.		Proc.
0,2663	0,1528	36,5	18,20	35,3
0,2679	0,1453	35,2	18,65	36,67

[1]) Dieses Analysenverfahren wurde von Herrn Dr. A. Serini ausgearbeitet.

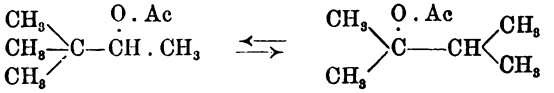
[2]) Der Eisessig muß vollkommen wasserfrei sein, da sich Camphen beim Erwärmen mit *verdünntem* Eisessig langsam zu Isoborneol und Isobornylacetat umsetzt. *Wasserfreier* Eisessig greift Camphen auch beim mehrstündigen Erhitzen auf 80° nicht an.

Digitized by Google

II. Über das Campherdichlorid;

von *Hans Meerwein* und *Rudolf Wortmann.*

Wie H. Meerwein und K. van Emster[1]) am Beispiel des Isoborneols gezeigt haben, beruht die sog. „Retropinakolin-umlagerung", d. h. die Umwandlung des Pinakolinalkohols in Tetramethyl-äthylen beim Erwärmen mit Säuren oder sauren Agentien, auf dem Bestehen einer *Gleichgewichtsisomerie zwischen den Estern des Pinakolinalkohols und des Dimethyl-isopropyl-carbinols:*

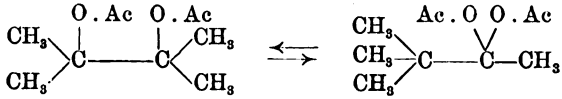


Von besonderer prinzipieller Bedeutung für unsere Kenntnis intramolekularer Atomverschiebungen war die Feststellung, daß die Umlagerung, d. h. die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden isomeren Estern *ausgelöst wird durch die Ionisation der Säureester.* Die Umlagerung besteht also nicht in einer Wanderung des Säurerestes, sondern in einer Umgruppierung des Kations:

$$[(CH_3)_2C{-}CH\,.\,CH_3]^+O\,.\,Ac^- \rightleftarrows [(CH_3)_2C{-}CH(CH_3)_2]^+O\,.\,Ac^-.$$

Bei der Umlagerung treten also keine freien Radikale, sondern Ionen auf. Die Tatsache, daß bei intramolekularen Atomverschiebungen nicht auch die diesen hypothetischen Radikalen entsprechenden dimolekularen Verbindungen als Nebenprodukte auftreten, findet so ihre einfache Erklärung.

Diese Erkenntnis führt nun auch zu einer neuen *Interpretation der eigentlichen Pinakolinumlagerung.* Auch hier handelt es sich zweifellos um das Bestehen einer *Gleichgewichtsisomerie zwischen den Estern des Pinakons und des hypothetischen Pinakolinhydrats:*

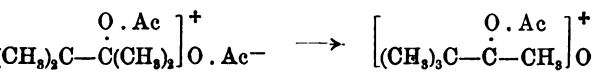


wobei es vorläufig unentschieden, aber auch unwesentlich ist, ob die Mono- oder Di-Ester des Pinakons der Isomerisation

[1]) B. 53, 1824 (1920); 55, 2500 (1922).

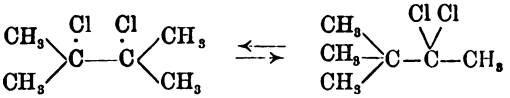
Digitized by Google

unterliegen. Auch hier wird die Umlagerung durch die Ionisation der Pinakonester ausgelöst[1]):



Da die Ester des Pinakolin-hydrats, abgesehen von denjenigen der Halogenwasserstoffsäuren, nicht beständig sind, ist die *Pinakolin-umlagerung nicht umkehrbar*[2]).

Um die Richtigkeit dieser Interpretation der Pinakolinumlagerung zu beweisen, habe ich schon vor einigen Jahren mit Herrn Kurt Meinhold versucht, das Bestehen einer *Gleichgewichtsisomerie zwischen dem Pinakon- und Pinakolin-dichlorid*



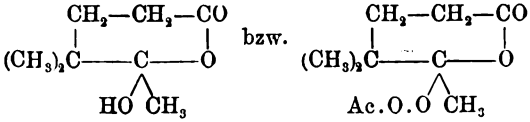
nachzuweisen.

Eine direkte Umwandlung der Isomeren in einander gelang uns nicht. Dagegen fanden wir, daß beim Überleiten des dampf-

[1]) Bei den Di-Estern *unsymmetrischer* Pinakone wird vorwiegend diejenige Estergruppe ionisiert werden, die sich an dem *basischsten* Kohlenstoffatom befindet. Damit ist dann der weitere Verlauf der Umlagerung bestimmt. Die seinerzeit von mir (vgl. A. **419**, 121 [1919]) aus dem Umlagerungs-ergebnis unsymmetrischer Pinakone gefolgerte *wechselnde Valenzbeanspruchung der Radikale* stellt sich auf Grund dieser neuen Anschauung als *verschiedenartige Beeinflussung der Basicität des Kohlenstoffs durch diese Radikale* dar. Ob dieser Einfluß bedingt ist durch die verschiedene Valenzbeanspruchung der Radikale, bleibt vorläufig unentschieden.

Bei der Einwirkung *verdünnter* Säuren auf die Pinakone wird es vermutlich gar nicht zur Bildung normaler Ester kommen, vielmehr werden infolge der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers nur deren Vorverbindungen, d. h. die ionisierten Formen der Ester bzw. deren „Aquoverbindungen (vgl. Werner, A. **386**, 66 [1902]) enstehen, die dann sofort der Umlagerung unterliegen. Auch hier wird sich bei *unsymmetrischen* Pinakonen die Säure zuerst mit der basischsten Carbinolgruppe verbinden.

[2]) Als beständige Ester von Pinakolinhydraten können die polyalkylierten γ- und δ-*Oxylaktone* und deren Acylverbindungen betrachtet werden, z. B.:

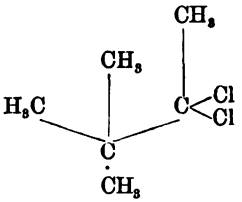


Bei diesen neuerdings dargestellten Verbindungen scheint in der Tat eine der Pinakolinumlagerung entgegengesetzte Umlagerung einzutreten.

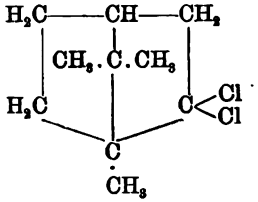
Digitized by Google

förmigen Pinakolin-dichlorids über Bariumchlorid bei 400—450° eine kleine Menge (ca 5 Proc.) *β,γ-Dimethylbutadien* entsteht, was wohl nur durch die Annahme einer primären Umlagerung des Pinakolin-dichlorids in Pinakondichlorid erklärt werden kann.

Dieses unbefriedigende und wenig beweiskräftige Ergebnis veranlaßte mich, in Gemeinschaft mit Herrn Rudolf Wortmann entsprechende Versuche mit dem dem Pinakolin-dichlorid analog gebauten *Campher-dichlorid*



Pinakolin-dichlorid



Campher-dichlorid

anzustellen, da hier auf Grund früherer Erfahrungen mit einer leichteren Isomerisierbarkeit zu rechnen war. Diese Erwartungen haben sich vollkommen erfüllt.

Das *Campherdichlorid* ist seit seiner erstmaligen Darstellung durch Pfaundler wiederholt Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen[1]), ohne daß dieselben zu einem abschließenden Ergebnis geführt hätten. Nur soviel läßt sich aus diesen Arbeiten entnehmen, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher ein *Gemisch isomerer Verbindungen von der Zusammensetzung* $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsteht, die sich durch die verschiedene Leichtigkeit, mit der sie Salzsäure abspalten, unterscheiden. Für die bei der HCl-Abspaltung entstehende Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$ werden ganz verschiedene physikalische Eigenschaften angegeben.

Wie wir feststellten, hängt das Ergebnis der *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher* in hohem Grade von den eingehaltenen Reaktionsbedingungen ab. Verwendet man reinstes Phosphorpentachlorid und vermeidet jegliche Temperaturerhöhung, so erhält man nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser und Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes aus leicht siedendem Petroläther ein *Campherdichlorid*

[1]) Pfaundler, A. 115, 29 (1860); Montgolfier, C. r. 85, 286 (1877); A. ch. [5] 14, 104 (1878); Spitzer, B. 10, 1034 (1877); 11, 1815, 1818 (1878); M. 1, 319 (1880); Kachler und Spitzer, A. 200, 345 (1880); Marsh und Gardner, Soc. 71, 288 (1887); Chem. N. 74, 279 (1896); Marsh und Hartridge, Soc. 73, 852 (1898); Bredt, A. 314, 369 (1900).

Digitized by Google

vom Schmelzp. 146—148°. Dasselbe sei als *α-Campherdichlorid* bezeichnet. Es ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es unter verschiedenen Bedingungen Salzsäure abspaltet. Dies macht sich bereits beim Schmelzen bemerkbar, das unter lebhafter Zersetzung vor sich geht. Der Schmelzpunkt des α-Campherdichlorids variiert daher mit den Bedingungen des Erhitzens und ist zur Charakterisierung desselben wenig geeignet. Sehr charakteristisch und scharf definiert ist dagegen die *Zersetzungsgeschwindigkeit des α-Campherdichlorids beim Erwärmen mit Methylalkohol auf 50° oder beim Kochen mit $^n/_5$-Natriumäthylatlösung.* Das Ergebnis dieser Bestimmungen ist in folgender Kurventafel wiedergegeben:

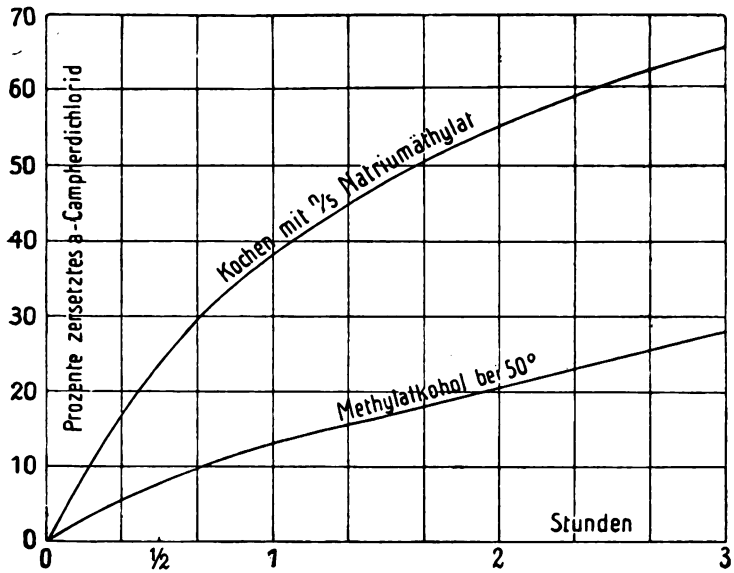


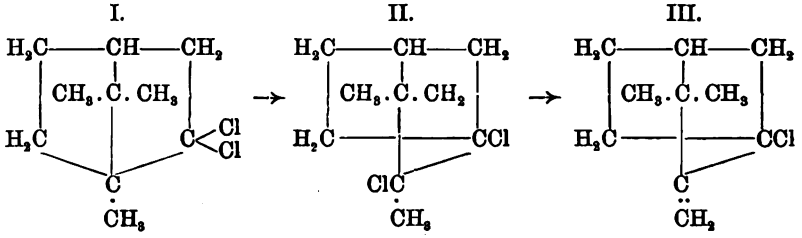
Fig. 1.

Die verschiedenen, beim Umkrystallisieren aus Petroläther erhaltenen Fraktionen zeigten sämtlich das gleiche Verhalten. Das α-Campherdichlorid scheint danach eine nahezu einheitliche Verbindung zu sein.

Die *quantitative Abspaltung von Salzsäure* aus dem α-Campherdichlorid, die allen früheren Bearbeitern Schwierigkeiten bereitete, gelingt leicht und glatt durch kurzes Erhitzen mit

Digitized by Google

Phenol und Kaliumacetat. Hierbei wird genau 1 Mol Salzsäure abgespalten. Die entstehende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}Cl$ ist ein *chloriertes Camphen*, da sie bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol reines *Camphen* (Siedep. 156,5 bis 158,5°, Erstarrungsp. 44,5°), bei der Oxydation mit Ozon unter Abspaltung einer CH_2-Gruppe ein *chloriertes Camphenilon* liefert. Wir bezeichnen diese Verbindungen als *α-Chlorcamphen* und *α-Chlorcamphenilon. Der Übergang des α-Campherdichlorids in α-Chlorcamphen vollzieht sich also unter Änderung des Kohlenstoffskeletts*[1]) und entspricht der Umwandlung des Isobornylchlorids in Camphen. Ebenso wie in letzterem Falle, wie durch die Untersuchungen von H. Meerwein und K. von Emster nachgewiesen ist, der HCl-Abspaltung eine Umlagerung des Isobornylchlorids in Camphen-chlorhydrat vorangeht, so müssen wir auch bei der Bildung des α-Chorcamphens (III) aus α-Campherdichlorid (I) eine *primäre Isomerisation des letzteren zum α-Chlorcamphen-chlorhydrat* (II) annehmen:



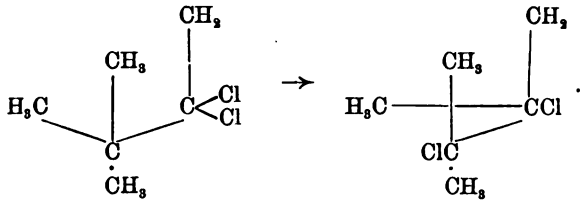
Das hypothetische α-Chlorcamphen-chlorhydrat kann durch Anlagerung von Salzsäure an α-Chlorcamphen erhalten werden. Es ist weniger leicht zersetzlich als das Camphen-chlorhydrat, zeigt aber die typische Reaktionsfähigkeit der tertiären Chloride und wird im Gegensatz zum α-Campherdichlorid durch Methylalkohol bei 50° schon innerhalb $^1/_2$ Stunde vollständig zersetzt. Auf Grund dieses Verhaltens vermochten wir leicht nachzuweisen, *daß das α-Campherdichlorid*, im Gegensatz zu der Ansicht von Marsh und Gardner[2]) *keine oder jedenfalls nur geringe Mengen α-Chlorcamphen-chlorhydrat enthält.*

[1]) Das *Pinakolin-dichlorid* erfährt beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumacetat keine Isomerisation. Es wird ausschließlich unter normaler HCl-Abspaltung *Monochlor-tertiär-butyl-äthylen* $(CH_3)_3C.CCl:CH_2$ gebildet.

[2]) Soc. 71, 288 (1897).

Digitized by Google

Die Isomerie zwischen α-Campherdichlorid und α-Chlorcamphen-chlorhydrat entspricht derjenigen zwischen Pinakolin- und Pinakon-dichlorid:



Pinakolin-dichlorid Pinakon-dichlorid

Die eingangs gegebene Interpretation der Pinakolinumlagerung findet damit ihre erste sichere experimentelle Begründung. Allerdings war es uns vorderhand nicht möglich, die wechselseitige Umlagerung der beiden isomeren Dichloride ineinander genauer zu untersuchen, und damit das Bestehen einer Gleichgewichtsisomerie zwischen den beiden Verbindungen mit Sicherheit zu beweisen, *da das α-Campherdichlorid die Fähigkeit besitzt, sich noch in anderer Richtung zu isomerisieren*, wodurch sich die Verhältnisse sehr kompliziert gestalteten.

Bei der Darstellung des α-Campherdichlorids beobachteten wir diesen *zweiten Umlagerungsvorgang* zum ersten Male. Wenn man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher das Reaktionsgemisch nicht ständig auf 0° hält, sondern vorübergehend bei Zimmertemperatur stehen läßt, oder schließlich kein ganz reines, eisenchlorid- und phosphorsäure-freies Phosphorpentachlorid verwendet, so erhält man ein *isomeres Campherdichlorid*, das nach der Krystallisation aus salzsaurem Methylalkohol scharf bei 178° schmilzt. Wir bezeichnen dieses Isomere als *β-Campherdichlorid.* Dasselbe ist *viel beständiger als das α-Campherdichlorid* und entwickelt beim Schmelzen nur geringe Mengen Salzsäure.

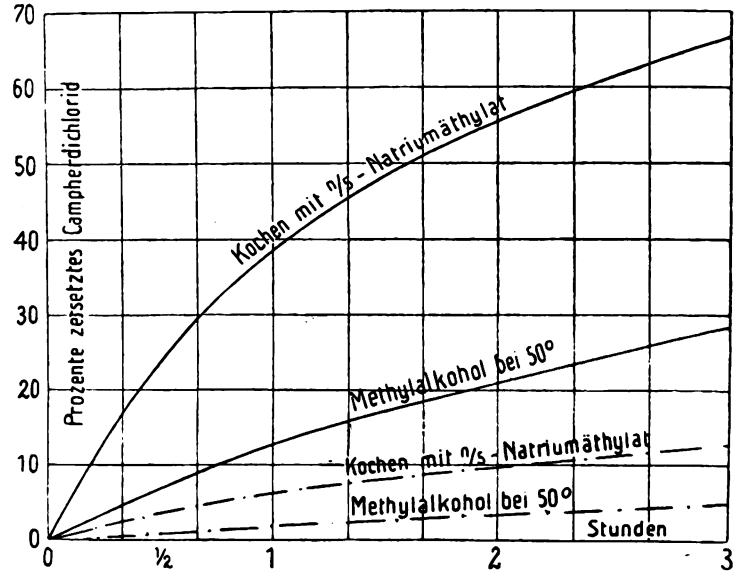
Die Verschiedenheit des α- und β-Campherdichlorids ergibt sich besonders deutlich beim Vergleich der *Zersetzungsgeschwindigkeit der beiden Isomeren beim Kochen mit* $^n/_5$*-Natriumäthylatlösung und beim Erwärmen mit Methylalkohol auf 50°.* Die folgende Kurventafel beleuchtet diese Verhältnisse.

Die Zersetzungskurven durch $^n/_5$-Äthylat und Methylalkohol sind für die beiden Campherdichloride charakteristisch und

Digitized by Google

werden weit besser als die Schmelzpunkte, die von der Art des Erhitzens abhängig sind, zur Identifizierung und zur annähernden quantitativen Bestimmung des α- und β-Campherdichlorids verwendet.

Bei der *Reduktion mit Natrium und Alkohol* liefert das β-Campherdichlorid glatt *Camphan.* Eine Änderung des Kohlenstoffskeletts hat also bei dem Übergang des α- in das β-Campher-



— α-Campherdichlorid; —·— β-Campherdichlorid.

Fig. 2.

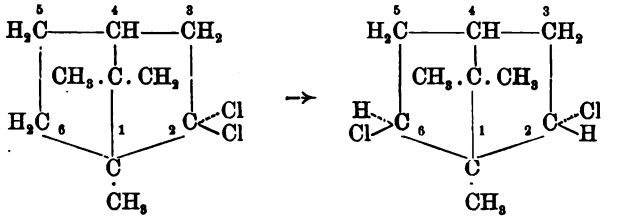
dichlorid nicht stattgefunden. Das *β-Campherdichlorid ist demnach ebenso wie das α-Campherdichlorid ein Dichlorcamphan.*

Beim *Erwärmen mit Phenol und Kaliumacetat* spaltet auch das β-Campherdichlorid, wenn auch etwas schwieriger als das α-Campherdichlorid, glatt 1 Mol. Salzsäure ab. Das entstehende Produkt ist im Gegensatz zum α-Chlorcamphen fest. Bei der *Reduktion mit Natrium und Alkohol* liefert es ein *Gemenge von Camphen und Tricyklen.* Danach besteht das aus dem β-Campherdichlorid durch HCl-Abspaltung entstehende Produkt aus einem Gemisch von *Chlortricyklen* und einem von dem α-Chlorcamphen

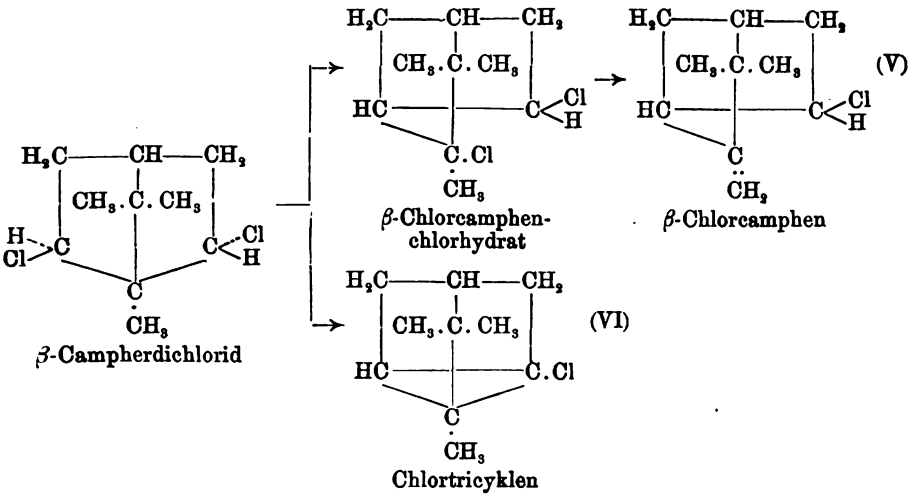
Digitized by Google

verschiedenen Chlorcamphen, das wir als β-Chlorcamphen bezeichnen. Bei der *Oxydation mit Ozon* wird nur das β-Chlorcamphen angegriffen, das Chlortricyklen bleibt unverändert und kann leicht in reiner Form isoliert werden. Das bei der Ozonisation entstehende Chlorcamphenilon ist von der α-Verbindung verschieden; wir bezeichnen es als *β-Chlorcamphenilon.*

Die verschiedenen Umwandlungen des β-Campherdichlorids lassen sich nur dann in ungezwungener Weise erklären, wenn man annimmt, *daß sich das α-Campherdichlorid unter Verschiebung eines Chloratoms von C_2 nach C_6 zum β-Campherdichlorid isomerisiert hat*:



Aus einem solchen Campherdichlorid kann durch Salzsäureabspaltung einerseits Chlortricyklen, andererseits nach vorausgehender Umlagerung ein mit dem α-Chlorcamphen isomeres β-Chlorcamphen entstehen:

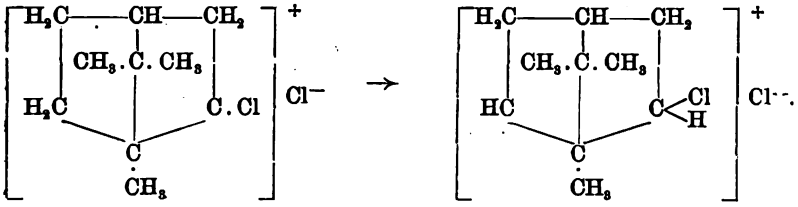


Digitized by Google

Das bei dem Übergang des β-Campherdichlorids in β-Chlorcamphen als Zwischenprodukt anzunehmende *β-Chlorcamphenchlorhydrat* kann durch Anlagerung von Salzsäure an β-Chlorcamphen erhalten werden. Es besitzt ähnliche Eigenschaften, wie das α-Chlorcamphen-chlorhydrat.

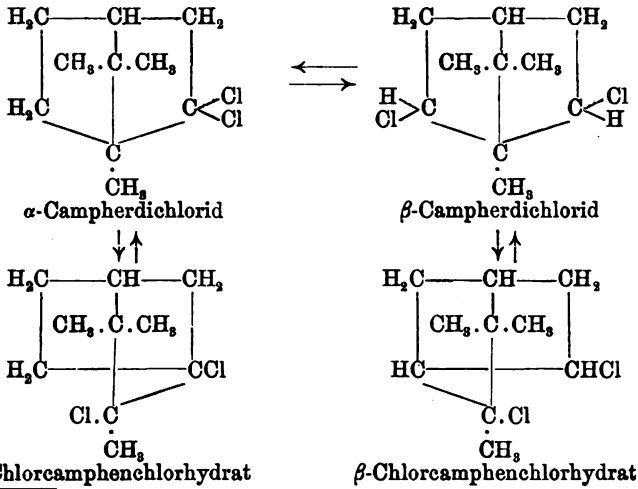
Die gelegentlich bei der Darstellung des α-Campherdichlorids beobachtete Isomerisierung zum β-Campherdichlorid gelingt viel einfacher und sicherer dadurch, *daß man auf die Lösungen des α-Campherdichlorids die schon bei der Umlagerung des Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid erprobten Katalysatoren einwirken läßt.* Der Verlauf der Isomerisierung läßt sich in einfacher Weise durch die Abnahme der Zersetzlichkeit des Dichlorids beim Kochen mit $^n/_5$-Natriumäthylatlösung verfolgen. Sobald die für das β-Campherdichlorid charakteristische untere Grenze der Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht ist, ist die Umlagerung beendet. Noch einfacher gestaltet sich die Verfolgung dieses Umlagerungsprozesses beim *optisch aktiven* α-Campherdichlorid, da der Übergang in das β-Isomere mit einer *Umkehrung der Drehungsrichtung* verbunden ist. Genaue Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit werden zurzeit von Herrn Alexewicz ausgeführt. Soweit bis jetzt festgestellt wurde, besteht eine *völlige Parallele zwischen der Umlagerung des α- in das β-Campherdichlorids und derjenigen des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid.* Auch hier äußert das *Phenol* seine überraschende, allen anderen Lösungsmitteln überlegene isomerisierende Kraft. In anderen Lösungsmitteln verläuft die Umlagerung bei Zimmertemperatur bei Abwesenheit von Katalysatoren zu langsam, als daß sie sich zeitlich verfolgen ließe, vielmehr bedarf es hier der am stärksten wirkenden Katalysatoren: Zinn-tetrachlorid und Antimonpentachlorid. Wie bei der Umlagerung des Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid *ist die Wirkung des gleichen Katalysators in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden und wächst annähernd parallel mit deren Dielektrizitätskonstanten.* Sie erfolgt sehr langsam in Petroläther, verhältnismäßig rasch dagegen in Benzol, noch schneller in Chlorbenzol und Nitrobenzol. Wir müssen daher auch hier annehmen, *daß die Umwandlung des α-Campherdichlorids in das β-Campherdichlorid nur nach vorhergehender Ionisation erfolgt*:

Digitized by Google



Das abdissoziirende Chloratom ist naturgemäß das am lockersten gebundene, nach den Erfahrungen beim Bornylchlorid und Isobornylchlorid also das in Endo-Stellung[1]) befindliche. Wie bei dem Übergang des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid und Bornylchlorid nimmt auch bei der Umlagerung des α-Campherdichlorids in β-Campherdichlorid die Reaktionsfähigkeit des Chlorids, d. h. die Neigung zur Ionisation ab. Es scheint demnach, daß die am wenigsten ionisierte Verbindung in den meisten Fällen die stabilste ist.

Im folgenden seien noch einmal die verschiedenen *Umlagerungen des α-Campherdichlorids* zusammengestellt[2]):

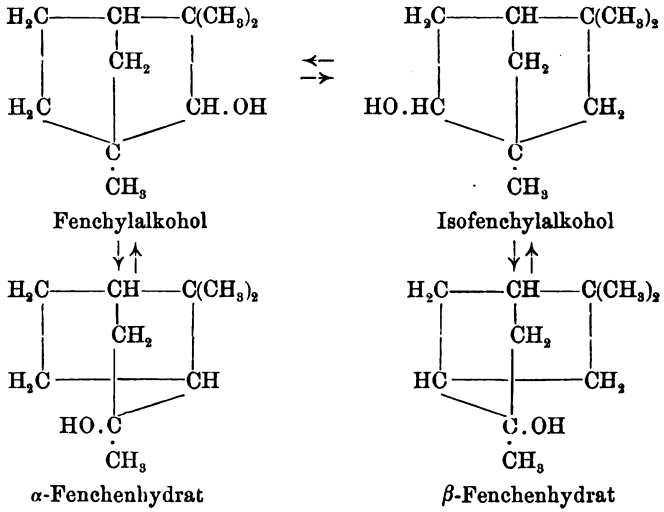


[1]) Vgl. Bredt, Über die räumliche Konfiguration des Camphers und seiner wichtigsten Derivate, 1905, S. 114.

[2]) Das analoge Umlagerungsschema gilt auch für das *Camphenilondichlorid*, das wohl auch als ein Gemisch isomerer Dichloride zu betrachten ist. Dafür spricht die Umwandluug desselben in Apobornylen und Apotricyklen beim Behandeln mit metallischem Natrium (vgl. Hintikka und Komppa, A. 387, 218 [1912]; Roschier, C. 1919 I, 727; Komppa, A, 429, 175 [1922]).

Digitized by Google

Die Übergänge des α- und β-Campherdichlorids in α- und β-Chlorcamphen-chlorhydrat entsprechen vollkommen der bereits eingehend untersuchten Umlagerung des Isobornylchlorids in Camphen-chlorhydrat und analogen Isomerisationserscheinungen. *Dagegen ist der Vorgang der Umlagerung des α-Campherdichlorids in das β-Campherdichlorid neuartig,* aber wie es scheint, für die bicyklischen Terpene vom Camphertypus ebenfalls charakteristisch. Sie liefert uns eine *Erklärung für den* bisher unverständlichen *Übergang des Fenchylalkohols in Isofenchylalkohol und die beiden isomeren Fenchene*[1]). Das folgende Schema zeigt die vollkommene Parallele dieser Reaktionen mit der Umlagerung der Campherdichloride:



Die Vorstufen des α- und β-Fenchens, das α- und β-Fenchenhydrat sind bisher nicht isoliert worden.

Alle diese Umlagerungen stellen wahre intramolekulare Atomverschiebungen dar die ohne Zwischenbildung definierter chemischer Verbindungen, z. B. tricyklischer Substanzen, verlaufen. Die Umlagerungen erfolgen stets in saurer Lösung, da sie auf der

[1]) In gleicher Weise erklärt sich auch die kürzlich von Ruzicka und Liebl (Helv. 6, 267 [1923]) aufgefundene Bildung des Santens aus β-Fenchocamphorol durch vorherige Isomerisation desselben zum Camphenilol.

Digitized by Google

Gleichgewichtsisomerie der Ester der verschiedenen isomeren Alkohole beruhen. Die Auslösung der Umlagerung erfolgt in allen Fällen durch Ionisation der Säureester. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wächst mit dem Grade ihrer Ionisationsfähigkeit.

Beschreibung der Versuche.

α-Campherdichlorid, 2,2-Dichlorcamphan. (Formel I auf S. 194).

Die Darstellung des α-Campherdichlorids erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Spitzer[1]), Bredt[2]) und Marsh und Gardner.[3]) Sehr vorteilhaft erwies sich bei der Darstellung eine *Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Phosphortrichlorid*[4]), in dem der Campher leicht löslich ist, so daß eine innigere Mischung mit dem ebenfalls zum Teil löslichen Phosphorpentachlorid und daher eine gleichmäßigere Reaktion eintritt.[4]) Die Darstellung erfolgt angesichts der langen Reaktionsdauer (etwa 1 Monat) zweckmäßig im Winter, da eine Erwärmung des Reaktionsgemisches über 0° unbedingt vermieden werden muß. Das Phosphorpentachlorid muß für jeden Versuch frisch sublimiert oder aus Phosphortrichlorid dargestellt werden.

Aus 200 g Campher, 170 g Phosphortrichlorid und 294 g Phosphorpentachlorid wurden 228 g rohes *α-Campherdichlorid* erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther bei 146—148° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. In verschlossenem Gefäß zersetzt sich das α-Campherdichlorid rasch unter HCl-Abspaltung. Im Exsiccator über Ätzkali läßt es sich einige Zeit ohne wesentliche Veränderung aufbewahren.

Die Darstellung des α-Campherdichlorids gelingt nicht immer. Wahrscheinlich sind es katalytisch wirkende Verunreinigungen des Phosphorpentachlorids, die bisweilen eine teilweise Umlagerung in das β-Campherdichlorid bewirken. Zur

---

[1]) A. **196**, 262 (1879). [2]) A. **314**, 369 (1900).

[3]) Soc. **71**, 288 (1897); vgl. auch Marsh und Hartridge, Soc. **73**, 853 (1898).

[4]) Die Methode hat sich auch zur Darstellung anderer Ketonchloride, z. B. Pinakolindichlorid bestens bewährt. Besonders vorteilhaft ist ein Zusatz von Phosphortribromid bei der *Darstellung der Ketonbromide*; Pinakolindibromid entsteht so leicht in quantitativer Ausbeute.

Digitized by Google

Prüfung auf Reinheit bestimmt man die Zersetzungsgeschwindigkeit des α-Campherdichlorids beim Kochen mit $^n/_5$-Äthylatlösung (0,5 g Campherdichlorid, 15 ccm $^n/_5$-Äthylat-lösung) oder durch Methylalkohol bei 50° (0,5 g Campherdichlorid, 20 ccm Methylalkohol); vgl. die Zersetzungskurven im allgemeinen Teile (S. 193).

α-Chlorcamphen (III).

150 g α-Campherdichlorid werden mit 450 g Phenol und 130 g wasserfreiem Kaliumacetat am Rückflußkühler 12 Minuten auf 150—170° erhitzt. Der Kolbeninhalt wird mit Natronlauge alkalisch gemacht (Prüfung mit Mimosapapier) und das α-Chlorcamphen mit Dampf übergetrieben. Es geht leicht als farbloses Öl über, das in üblicher Weise isoliert und unter gewöhnlichem Druck destilliert wird. Siedep. 193—197°; Ausbeute quantitativ. Das *α-Chlorcamphen* besitzt einen dem Camphen ähnlichen Geruch. Beim Abkühlen erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Der Erstarrungspunkt liegt bei ungefähr 20°.

0,1574 g Subst.: 9,1 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat.
$C_{10}H_{15}Cl$ Ber. Cl 20,78 Gef. Cl 20,5.

Die absolute Einheitlichkeit des α-Chlorcamphens erscheint zweifelhaft, da das α-Campherdichlorid in Phenollösung, namentlich beim Erwärmen, leicht in β-Campherdichorid umgelagert wird, so daß auch aus einem einheitlichen α-Campherdichlorid bei der HCl-Abspaltung stets eine geringe Menge β-Chlorcamphen entstehen muß.

Bei der *Reduktion mit Natrium und Alkohol* liefert das α-Chlorcamphen ein *Camphen* vom Siedep. 156,5—158,5° und dem Erstarrungsp. 44,5°. Dasselbe enthält, wie durch Ozonisierung festgestellt wurde, *kein Tricyklen.*

Oxydation des α-Chlorcamphens mit Ozon: α-Chlorcamphenilon.

80 g Chlorcamphen werden mit 160 ccm Eisessig verdünnt und erschöpfend ozonisiert. Die Lösung färbt sich vorübergehend citronengelb, wird aber gegen Ende der Operation wieder farblos. Die Ursache der Gelbfärbung konnte nicht aufgeklärt werden. Das gebildete Ozonid wird durch Erwärmen der Eisessiglösung zersetzt und das α-Chlorcamphenilon (61,3 g)

Digitized by Google

mit Dampf abgetrieben. Zur Reinigung wird es in das *Semicarbazon* verwandelt. Dasselbe bildet sich sehr langsam (vgl. Fenchon); nach 14 Tagen war die Semicarbazonbildung noch nicht beendet. Das *α-Chlorcamphenilon-semicarbazon* krystallisiert aus Alkohol in kleinen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 206—207° im vorgeheizten Bad. Gelegentlich wurden bei der Darstellung dicke, durchsichtige, prismatische Krystalle von gleichem Schmelzpunkt erhalten. Aus den Mutterlaugen können geringe Mengen (3,9 g) eines bei 224—225° schmelzenden Semicarbazons isoliert werden, was auf die Gegenwart von etwas β-Chlorcamphenilon (Schmelzpunkt des Semicarbazons 245°) schließen läßt.

0,1596 g Subst.: 24,9 ccm Stickstoff bei 21° und 761 mm Druck. — 0,2654 g Subst.: 11,47 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat.

$C_{10}H_{16}ON_3Cl$	Ber.	N 18,31	Cl 15,45
	Gef.	„ 18,14	„ 15,33.

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure regenerierte *α-Chlorcamphenilon* bildet ein farbloses, intensiv campherartig riechendes Öl vom Siedep.$_{18}$ 116 bis 118,5°. Beim Abkühlen erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. Erstarrungsp. 14,5°; $d_4^{20} = 1{,}120$.

0,1162 g Subst.: 0,2676 CO_2 und 0,0767 H_2O. — 0,2196 g Subst.: 12,74 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{13}OCl$	Ber.	C 62,6	H 7,59	Cl 20,54
	Gef.	„ 62,8	„ 7,39	„ 20,57.

Das in üblicher Weise dargestellte *Oxim* krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 210—211°.

β-Campherdichlorid, trans-2,6-Dichlorcamphan (IV auf S. 197).

Die direkte Darstellung des β-Campherdichlorids durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher bei erhöhter Temperatur führt nicht sicher zum Ziel. Man gelangt auf diesem Wege nur schwer zu einem einheitlichen Produkt. Daher kommt es auch, daß alle früheren Bearbeiter des Campherdichlorids wechselnde Schmelzpunkte und Eigenschaften für das Campherdichlorid angegeben haben.

Sehr glatt gelingt jedoch die *Überführung des α-Campherdichlorids in β-Campherdichlorid*, wenn man es mit einer Lösung von $SnCl_4$ in Benzol oder Toluol einige Zeit stehen läßt. Das Fortschreiten und die Beendigung der Umlagerung läßt sich

Digitized by Google

durch Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit $^n/_5$-Natriumäthylat-lösung erkennen.

Das aus 600 g Campher gewonnene rohe, gut mit Wasser ausgewaschene und abgepreßte α-Campherdichlorid wird in 350 ccm Toluol gelöst, scharf über Chlorcalcium getrocknet, und die Lösung nach dem Filtrieren mit 6 g Zinntetrachlorid versetzt. Während anfänglich für 1 ccm der Lösung nach einstündigem Kochen 5,2 ccm $^n/_5$-Äthylat-lösung verbraucht wurden, ging dieser Verbrauch nach 1—2 Tagen auf 0,9 ccm zurück, um dann konstant zu bleiben; ein Zeichen, daß die Umlagerung beendet war. Zur Entfernung des Zinntetrachlorids wird die zweckmäßig mit Äther verdünnte Toluollösung mit alkalischer Seignettesalzlösung ausgeschüttelt und nach nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird durch scharfes Absaugen und Liegenlassen an der Luft vom Lösungsmittel völlig befreit und zweimal aus mit Salzsäure gesättigtem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 400 g.

Das *β-Campherdichlorid* bildet farblose, farnkrautartig verzweigte Krystalle, die im zugeschmolzenen Röhrchen und vorgeheiztem Bad scharf bei 178—179° schmelzen. Im Exsiccator über Ätzkali hält es sich lange Zeit unverändert.

0,2280 g Subst.: 21,9 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{16}Cl_2$	Ber.	Cl 34,24
	Gef.	„ 34,05.

Wie für das α-Campherdichlorid, so ist auch für das β-Campherdichlorid die Zersetzungsgeschwindigkeit beim Behandeln mit Methylalkohol von 50° und beim Kochen mit $^n/_5$-Natriumäthylatlösung charakteristisch. Die im allgemeinen Teil wiedergegebenen Zersetzungskurven zeigen die geringe Neigung des β-Campherdichlorids zur HCl-Abspaltung.

Das von Bredt[1]) durch Behandlung des Campherdichlorids vom Schmelzp. 157—158° bzw. 160—163° mit 90-proc. Schwefelsäure erhaltene Campherdichlorid vom Schmelzp. 187—188° (vielleicht ein Druckfehler) ist sehr wahrscheinlich mit dem β-Campherdichlorid identisch. Jedenfalls stellte ich mit Herrn Alexewicz fest, daß das α-Campherdichlorid durch 90-proc. Schwefelsäure rasch und vollständig, das β-Campherdichlorid nur langsam unter HCl-Abspaltung und Carvenonbildung zersetzt wird. Aus einem Gemisch der beiden isomeren Chloride, wie man es durch nicht ganz

[1]) A. 314, 386 (1901).

Digitized by Google

sorgfältige Behandlung von Campher mit Phosphorpentachlorid erhält, läßt sich das β-Campherdichlorid vom Schmelzp. 178° durch Behandeln mit Schwefelsäure leicht isolieren.

Bei der *Reduktion des β-Campherdichlorids mit Natrium und Alkohol* entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute *Camphan*, das nach zweimaliger Krystallisation aus Methylalkohol bei 153—154° schmolz.

Abspaltung von Salzsäure aus β-Campherdichlorid: *β-Chlorcamphen* (V) und *Chlortricyklen* (VI).

50 g β-Campherdichlorid, 150 g Phenol und 45 g wasserfreies Kaliumacetat werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben $^3/_4$ Stunde auf 170—190° erhitzt. Aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung (Mimosapapier) wird das entstandene Gemisch von *β-Chlorcamphen* und *Chlortricyklen* mit Dampf abgeblasen. Es geht als farblose, im Kühler sofort erstarrende Masse leicht über. Dieselbe wird über Leinwand abgesogen und getrocknet. Ausbeute 44 g. Siedep. 194 bis 200°, Schmelzpunkt wechselnd zwischen 123 und 129°.

0,1338 g Subst.: 7,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{15}Cl$ Ber. Cl 20,78 Gef. Cl 20,41.

Bei der *Reduktion mit Natrium und Alkohol* entstand ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 154—156° und Erstarrungspunkt 54—53,5°.

11 g dieses Kohlenwasserstoffs wurden in Eisessiglösung ozonisiert. Nach dem Zersetzen des Ozonids wird mit Dampf destilliert, wobei zunächst *Tricyklen* (1,1 g, Siedep. 151—153°, Erstarrungsp. 60,5°), dann *Camphenilon* (Schmelzpunkt des Semicarbazons 223—224°) übergeht.

Daraus folgt, daß der entstandene Kohlenwasserstoff aus einem *Gemisch von Camphen und Tricyklen* besteht. Das bei der Abspaltung von Salzsäure aus dem β-Campherdichlorid entstehende Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ ist demnach ein *Gemisch von β-Chlorcamphen und Chlortricyklen.*

Oxydation des Gemisches von β-Chlorcamphen und Chlortricyklen mit Ozon: *β-Chlorcamphenilon* und *Chlortricyklen.*

100 g des Gemisches von β-Chlorcamphen und Chlortricyklen werden in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und erschöpfend

Digitized by Google

ozonisiert. Nach dem Zerlegen des Ozonids durch Erwärmen der Eisessiglösung wird das Gemisch von Chlortricyklen und β-Chlorcamphenilon mit Dampf destilliert. Zunächst geht das leichter flüchtige Chlortricyklen, dann das β-Chlorcamphenilon als gelblich gefärbte, halbfeste Masse über. Gesamtgewicht 42 g. Ein erheblicher Teil des β-Chlorcamphens wird im Verlaufe der Ozonisierung, bzw. bei der Zersetzung des Ozonids unter Eliminierung des Chlors zersetzt. Dies deutet auf einen anomalen Verlauf der Ozonisierung hin, wie er ja auch beim Camphen beobachtet worden ist. Das α-Chlorcamphen verhält sich ähnlich.

Zur Trennung des Gemisches von Chlortricyklen und β-Chlorcamphenilon wird letzteres in üblicher Weise in das *Semicarbazon* übergeführt. Dasselbe bildet sich leicht und vollständig. Erhalten 25 g. Aus Alkohol krystallisiert das *β-Chlorcamphenilonsemicarbazon* in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 244—245°.

0,1630 g Subst.: 25,7 ccm N bei 17° und 759 mm. — 0,2169 g Subst.: 9,43 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{16}ON_3Cl$	Ber.	N 18,31	Cl 15,45
	Gef.	„ 18,53	„ 15,41.

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene *β-Chlorcamphenilon* krystallisiert aus Petroläther, Alkohol oder Eisessig in langen prismatischen Nadeln von intensiv campherartigem Geruch. Schmelzp. 162—163°.

0,1498 g Subst.: 0,3430 CO_2 und 0,0991 H_2O. — 0,2006 g Subst.: 11,64 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{13}OCl$	Ber.	C 62,6	H 7,59	Cl 20,54
	Gef.	„ 62,47	„ 7,41	„ 20,57.

Das sich leicht bildende *Oxim* krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 167—168°.

Aus den bei der Darstellung des β-Chlorcamphenilonsemicarbazons abfallenden Mutterlaugen wird das *Chlortricyklen* durch Dampfdestillation isoliert. Es geht als farblose, leicht flüchtige Krystallmasse über (20 g), die aus Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden kann. Farnkrautartig verzweigte Krystalle vom Schmelzp. 134—135°. Siedep. 194—196°. Sublimiert leicht.

0,1452 g Subst.: 0,3732 CO_2 und 0,1139 H_2O.

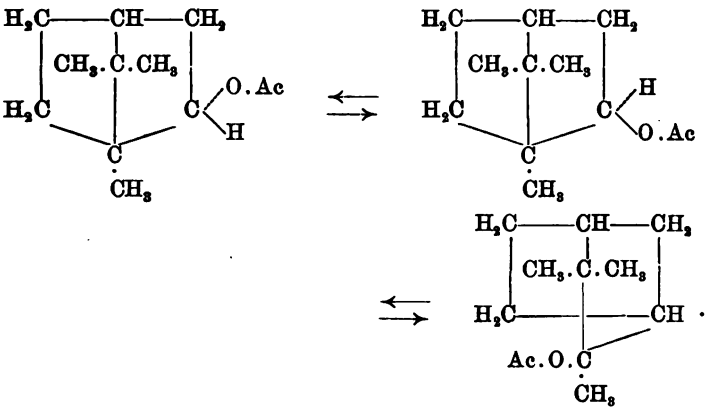
$C_{10}H_{15}Cl$	Ber.	C 70,36	H 8,86
	Gef.	„ 70,12	„ 8,77.

Digitized by Google

III. Racemisierungs-erscheinungen in der Campherreihe;

von *Hans Meerwein* und *Fritz Montfort.*

Durch die Untersuchungen von H. Meerwein und K. van Emster[1]) sind die Umlagerungs-erscheinungen bei den wechselseitigen Übergängen zwischen Borneol, Isoborneol und Camphen auf das Bestehen einer *Gleichgewichtsisomerie zwischen den Estern der drei isomeren Alkohole*: *Borneol, Isoborneol und Camphenhydrat*, zurückgeführt:

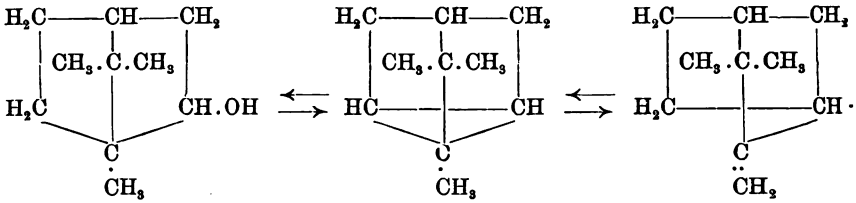


Diese experimentell sicher begründete Auffassung vermochte jedoch bisher keine befriedigende Erklärung für die *auffallenden Racemisierungs-erscheinungen* zu geben, welche bei diesen Übergängen häufig beobachtet werden. So liefert *optisch aktives Camphen* bei der Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure nach der Methode von Bertram und Walbaum[2]) stets *inaktives Isobornylacetat.* Desgleichen erhält man bei der Wasserabspaltung aus Isoborneol bzw. Borneol, auch wenn man von *optisch aktiven* Präparaten ausgeht, stets *inaktives Camphen.*[3]) Es lag nahe, diese Racemisierungs-erscheinungen durch die Annahme eines symmetrisch gebauten und daher inaktiven Zwischenprodukts

[1]) B. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922).
[2]) J. pr. [2] 49, 6 (1894.)
[3]) Lipp, Kunststoffe 1, 343 (1911).

Digitized by Google

zu erklären, das man in dem von Wagner und Godlewsky entdeckten *Tricyklen* gefunden zu haben glaubte:



Eine Schwierigkeit für diese Formulierung ergab schon die Tatsache, daß man aus optisch aktivem Bornylchlorid und Isobornylchlorid durch Salzsäure-abspaltung mittels Alkalien *optisch aktives* Camphen erhält, das sich seinerseits mit Salzsäure zu aktivem Isobornylchlorid vereinigt. Wie Aschan[1]) gezeigt hat, verlaufen diese Übergänge ohne erhebliche Racemisierung. Ferner erhielt Lafont[2]) durch Einwirkung von Eisessig und Ameisensäure auf optisch aktives Camphen *bei Abwesenheit von Katalysatoren aktive* Isobornylester, während, wie schon erwähnt, in Gegenwart von Katalysatoren völlige Racemisierung eintritt. In diesen Fällen ist naturgemäß die Zwischenbildung des symmetrisch gebauten Tricyklens ausgeschlossen. Man ist also gezwungen, die verschiedenartigen Übergänge zwischen Isoborneol nebst seinen Derivaten und Camphen in verschiedener Weise zu interpretieren. Nachdem durch die Untersuchungen von H. Meerwein und K. van Emster[3]) nachgewiesen ist, *daß bei allen diesen Umlagerungen das Tricyklen nicht als Zwischenprodukt auftritt*[4]), galt es eine befriedigende Erklärung für die geschilderten Racemisierungs-erscheinungen zu finden.

---

[1]) A. **383**, 9 (1911). [2]) A. ch. [6] **15**, 151, 172 (1888).

[3]) Vgl. auch P. Lipp, B. **53**, 773 (1920).

[4]) Neuerdings tritt L. Ruzicka (Helv. **6**, 274 [1923]) nochmals für die Tricyklen-hypothese ein. Da ihm meine letzte Arbeit über die Gleichgewichtsisomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat (B. **55**, 2500 [1922]) anscheinend noch nicht bekannt war, sind die wichtigsten Beweise gegen die Tricyklenhypothese unberücksichtigt geblieben. Eine nochmalige Widerlegung seiner Ansichten erscheint mir daher überflüssig. Erwähnt sei nur, daß die von Bredt (J. pr. [2] **98**, 96 [1918]) vermutete Bildung eines tricyklischen Kohlenwasserstoffs aus Methylfenchylalkohol und Methylborneol sich bei einer späteren Nachprüfung als irrtümlich herausgestellt hat; vgl. Diss. A. Radmacher, Aachen 1920.

Digitized by Google

Eine solche fanden wir in der überraschenden Beobachtung, *daß sich die optisch aktiven Isobornylester unter den Bedingungen, welche eine rasche Umlagerung der Camphenhydrat-ester in Isobornylester bewirken, spontan racemisieren.*

In einer früheren Abhandlung ist gezeigt worden, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln abhängig ist von deren Dielektrizitätskonstante, so zwar, daß die Geschwindigkeit groß ist in Lösungsmitteln mit großer, klein in solchen mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Eine besondere Rolle spielen einerseits die *Phenole*, in denen die Umlagerung mit unmeßbar großer Geschwindigkeit verläuft, andererseits der *Äther*, in dem eine Umlagerung überhaupt nicht festgestellt werden konnte. Durch *Katalysatoren*, unter denen $SnCl_4$ und $SbCl_5$ am wirksamsten sind, wird die Umlagerung enorm beschleunigt. *Die Wirksamkeit der Katalysatoren in verschiedenen Lösungsmitteln wächst symbat mit deren Dielektrizitätskonstanten.*

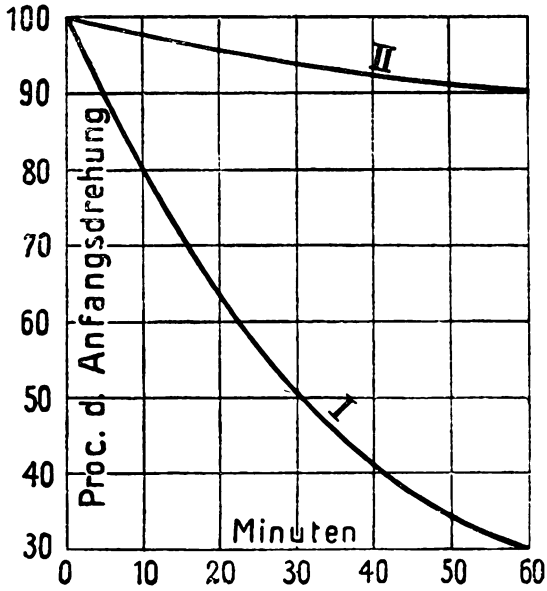
Völlig analoge Erscheinungen beobachteten wir bei der Autoracemisation des Isobornylchlorids. *So verliert optisch aktives Isobornylchlorid in Kresollösung bei 20° innerhalb 3 Stunden seine Aktivität vollständig.* In den übrigen Lösungsmitteln verläuft die Racemisierung bei 20° mit einer für genaue Messungen zu geringen Geschwindigkeit. Hier bedarf es der *Gegenwart stark wirkender Katalysatoren.* So geht die Aktivität des Isobornylchlorids in Chlorbenzollösung in Gegenwart von $^1/_{5000}$ Mol $SbCl_5$ bei 20° innerhalb $18^1/_2$ Stunden auf 11,3 Proc. des Anfangswertes zurück.

Die genaue Untersuchung über den *Einfluß des Lösungsmittels auf die Racemisierungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids* wurde dadurch erschwert, daß die brauchbaren Katalysatoren: $SnCl_4$ und $SbCl_5$ mit den Lösungsmitteln selbst Komplexverbindungen bilden und daher die katalytische Wirksamkeit sich nach kurzer Zeit verringert bzw. erlischt. Dies zeigt ein Vergleich der nachstehend wiedergegebenen Versuche, in denen die Kurve I den Racemisierungsverlauf mit *frisch bereiteter* Katalysatorlösung, Kurve II einen Parallelversuch mit der gleichen Lösung *nach 8tägigem Stehen* wiedergibt.

Um trotzdem den Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Racemisierung des Isobornylchlorids fest-

Digitized by Google

zustellen, haben wir *Mischungen von gleichen Volumteilen Kresol und dem betreffenden Lösungsmittel* verwendet. In folgender Tab. I sind die Ergebnisse dieser Messungen wiedergegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten K sind nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet. Unter der Rubrik D.-E. findet man die Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Lösungsmittel.[1]) Zum Vergleich sind in der Tab. II die früher ermittelten Umlagerungsgeschwindigkeiten des Camphen-chlor-



Lösungsmittel: Chlorbenzol. Temp. 20°. Katalysator: $^1/_{5000}$ Mol. HCl_5 im Liter.

hydrats in Isobornylchlorid in denselben Lösungsmitteln zusammengestellt.

Man erkennt deutlich, *daß zwischen der Racemisierungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids und der Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats eine weitgehende Parallele besteht,* daß also zwischen beiden Reaktionen ein inniger Zusammenhang vorhanden sein muß. Die Reihenfolge der Lösungsmittel, geordnet nach der Geschwindigkeit der Umlagerung und Race-

[1]) Nach Walden, Ph. Ch. **70**, 569 (1910).

Digitized by Google

Tabelle I.

Einfluß des Lösungsmittels auf die *Racemisierungsgeschwindigkeit von opt. akt. Isobornylchlorid.* Gleiche Vol. Kresol und Lösungsmittel; Temp. 20°.

Lösungsmittel	K	D.-E. 20° $\lambda = \infty$
Kresol allein .	1,651	9,70
Nitromethan . .	0,7349	40,4
Nitrobenzol . .	0,4435	34,0
Brombenzol . .	0,1412	9,82
Chlorbenzol . .	0,1127	5,57
Bromäthyl . . .	0,0754	9,70
Benzol	0,0737	2,25
Petroläther . .	0,0688	1,80
Benzonitril. . .	0,061 (!)	26,0
Anisol	0,045 (!)	4,35
Acetonitril . . .	0,024 (!)	36,4
Äther	0,00051	4,63

Tabelle II.

Einfluß des Lösungsmittels auf die *Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid.*

Lösungsmittel	Temp.	K
Kresol	20°	sehr groß
Nitromethan . .	20	0,378
Acetonitril. . .	20	0,124
Nitrobenzol . .	20	0,0397
Benzonitril. . .	20	0,0396
Anisol	40	0,0247
Brombenzol . .	40	0,0184
Bromäthyl . . .	40	0,0149
Chlorbenzol . .	40	0,0123
Benzol	40	0,00396
Petroläther . .	40	0,000617
Äther	40	sehr klein

misierung, ist, abgesehen vom Benzonitril, Acetonitril und Anisol die gleiche. Daß diese drei Lösungsmittel ein abweichendes Verhalten zeigen, ist darauf zurückzuführen, daß sich das *Kresol mit diesen Lösungsmitteln zu Komplexverbindungen vereinigt.* Das anomale Verhalten dieser drei Lösungsmittel gibt sich auch darin zu erkennen, daß in ihnen die Geschwindigkeitskonstanten *eine stark abnehmende Tendenz* zeigen, während in den übrigen Lösungsmitteln die K-Werte, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, eine vorzügliche Konstanz aufweisen. Einen direkten Beweis für eine *allmähliche*[1]) eintretende Umsetzung zwischen diesen Lösungsmitteln und dem Kresol erblicken wir darin, daß die Lösungsmittelgemische nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur eine erheblich kleinere, *jetzt konstant bleibende* Racemisierungsgeschwindigkeit ergaben.

In einer früheren Abhandlung haben H. Meerwein und K. van Emster den aus obigen Tabellen ersichtlichen Zu-

[1]) Es verdient hervorgehoben zu werden, daß diese Beobachtungen, ebenso wie die oben erwähnten, mit $SbCl_5$-Chlorbenzollösungen dafür sprechen, daß *die Bildung von Molekülverbindungen eine Zeitreaktion darstellt.*

Digitized by Google

sammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel und ihrem Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid darauf zurückgeführt, *daß die Umlagerungsgeschwindigkeit abhängig ist von dem elektrolytischen Dissoziationsgrad des Camphen-chlorhydrats, daß also die Umlagerung nur nach voraufgehender Ionisation desselben erfolgt.* Die nachgewiesene Parallele zwischen der Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid und der Autoracemisierung des optisch aktiven Isobornylchlorids, führt zu der Schlußfolgerung, *daß auch die Racemisierung des Isobornylchlorids durch Ionisation desselben hervorgerufen wird.*[1]) Dasselbe gilt naturgemäß auch für andere Ester des Isoborneols. *Je größer deren Ionisationsfähigkeit ist, um so größer ist auch ihre Racemisierungsgeschwindigkeit.* Die außerordentlich reaktionsfähigen und daher leicht ionisierbaren *Schwefelsäure-* und *Arylsulfonsäure-ester des Isoborneols* racemisieren sich fast momentan. Die *Isobornylester organischer Säuren und der Halogenwasserstoffsäuren* erlangen die Fähigkeit zur Ionisation erst durch Komplex- oder Solvatbildung, und werden daher auch nur unter diesen Bedingungen racemisiert. Die eingangs geschilderten, in der Campherreihe beobachteten Racemisierungsvorgänge finden damit sämtlich eine befriedigende Erklärung.

Es fragt sich nun noch, *aus welchem Grunde eine elektrolytische Dissoziation der Isobornylester deren Racemisierung bewirkt.* Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten:

1. In der voranstehenden Abhandlung über Campherdichlorid ist nachgewiesen worden, daß das *α-Campherdichlorid* unter Wanderung eines Cl-Atoms von C_2 nach C_6 in das isomere *β-Campherdichlorid* übergeht. Eine analoge Atomverschie-

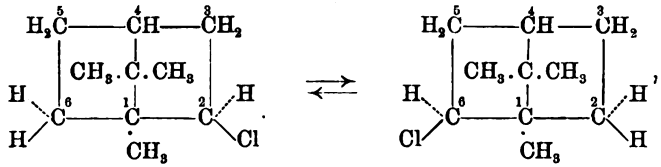
---

[1]) Schon Gadamer (J. pr. [2] 87, 317, 321, 322 [1913]) hat auf Grund von Versuchen mit Tropasäureestern, Ephedrin und Hyoscyamin die Racemisierungserscheinungen auf elektrolytische Dissoziation zurückgeführt. Die von Walden ausgeführten Versuche über die Autoracemisierung optisch aktiver, halogensubstituierter Carbonsäuren und deren Ester (vgl. Walden, Optische Umkehrungserscheinungen, Braunschweig 1919, S. 165 ff.) ließen jedoch einen direkten Zusammenhang zwischen Racemisierungsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante der angewandten Lösungsmittel nicht erkennen, weshalb Walden die elektrolytische Dissoziation nicht für die wesentliche Ursache der Racemisation betrachtet.

Digitized by Google

bung führt vom *Fenchylalkohol* und seinen Derivaten zum *Isofenchylalkohol* (vgl. S. 200).

Diese Übergänge verlaufen unter den gleichen Bedingungen, wie die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats und die Racemisierung des optisch aktiven Isobornylchlorids, d. h. die Vorbedingung für die Umlagerung ist auch in diesen Fällen eine vorangehende elektrolytische Dissoziation. Wendet man den gleichen Umlagerungsvorgang — Wanderung des Cl-Atoms von C_2 nach C_6 — auf optisch aktives Isobornylchlorid an, so erkennt man an folgenden Formeln:



d-Isobornylchlorid[1]) l-Isobornylchlorid

daß hierdurch das optisch aktive Isobornylchlorid in sein Spiegelbild übergeht, daß also eine Racemisierung desselben eintritt.

Die Autoracemisierung verläuft hiernach in vorliegendem Falle *nicht,* wie man bisher stets angenommen hat, *über ein symmetrisches Zwischenprodukt.* Da die beiden optischen Antipoden des Isobornylchlorids naturgemäß gleichen Energieinhalt besitzen, muß man, um die treibende Kraft, welche die Reaktion auslöst, zu verstehen, annehmen, *daß der Racemisierungsvorgang unter Energieabgabe verläuft,* daß also die Racemverbindung energieärmer, d. h. stabiler ist, als die optisch aktiven Komponenten. Wir werden versuchen, diese Annahme experimentell zu beweisen.

Die zweite Erklärung des Racemisierungsvorganges umgeht diese Schwierigkeit durch die Annahme eines *symmetrischen* Zwischenproduktes.

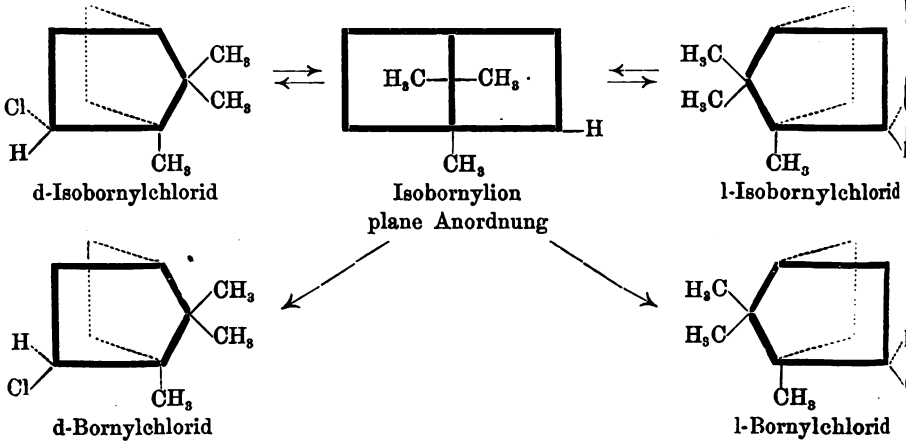
2. *Wenn die Racemisierung des optisch aktiven Isobornylchlorids auf einer Umgruppierung der an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen beruht,* das Chloratom also

---

[1]) Das Vorzeichen d- ist ebenso wie in dem unten wiedergegebenen Schema willkürlich gewählt.

Digitized by Google

mit demselben Kohlenstoffatom verbunden bleibt, so muß der Übergang der optisch aktiven Formen des Isobornylchlorids ineinander von einer *Durchbiegung der Kohlenstoffbrücke* begleitet sein. Ein einfacher Platzwechsel des H- und Cl-Atoms entspricht der Umwandlung des Isobornylchlorids in Bornylchlorid (vgl. die unten wiedergegebene schematische Darstellung). Daß diese auffallende, mit Hilfe der Atommodelle nicht reproduzierbare Umlagerung durch die elektrolytische Dissoziation des Isobornylchlorids ausgelöst wird, läßt sich auf Grund folgender Überlegungen verstehen. An dem nach dem Abdissoziieren des Cl-Atoms verbleibenden Kation werden sich



die an das vorher asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen nicht mehr wie bisher *räumlich, sondern in einer Ebene anordnen.* Eine derartige plane Anordnung stellt sich anscheinend in allen denjenigen Fällen ein, bei denen *drei* Atome oder Atomgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, wie aus der räumlichen Struktur der Äthylenverbindungen und dem Röntgenogramm des Kalkspats hervorgeht.[1]) Hierdurch wird anscheinend auch die räumliche Gruppierung der übrigen Kohlenstoffatome im Sinne einer planen Anordnung beeinflußt, die eine Durchbiegung der Kohlenstoffbrücke ermöglicht.

[1]) Bragg, Z. a. Ch. 90, 246 (1914).

Digitized by Google

Vorstehende schematische Darstellung möge den Racemisierungsvorgang des optisch aktiven Isobornylchlorids veranschaulichen:

Wie die schematische Darstellung erkennen läßt, können aus dem Isobornyl-ion mit planer Anordnung der Kohlenstoffatome nicht nur die beiden optischen Antipoden des Isobornylchlorids, sondern ebensogut *racemisches Bornylchlorid* entstehen. In der Tat haben H. Meerwein und K. van Emster nachgewiesen, daß unter den Bedingungen, welche die Racemisierung des Isobornylchlorids bewirken, letzteres *teilweise in Bornylchlorid umgelagert wird.*

Wir ziehen die erste Erklärung des Racemisierungsvorganges vor, weil sie ohne weiteres voraussehen läßt, warum die Ester des Fenchyl- und Isofenchylalkohols im Gegensatz zu denjenigen des Isoborneols nicht racemisiert werden. Eine endgültige Entscheidung wird uns, wie wir hoffen, eine Untersuchung der Racemisierungserscheinungen an *tertiären* Chloriden, z. B. dem Methylbornylchlorid ermöglichen.[1])

Beschreibung der Versuche.

Das zur Darstellung des optisch aktiven Isobornylchlorids verwendete *optisch aktive Camphen* besaß folgende Eigenschaften: Siedep. 156—156,5°; Erstp. 44,4°; $[\alpha]_D = +45{,}08°$ in 30-proc. Benzol-lösung. Das *Isobornylchlorid* wurde nach den Angaben von H. Meerwein und K. van Emster[2]) bereitet. Die verschiedenen Präparate enthielten 97,6—98,2 Proc. Isobornylchlorid und schmolzen zwischen 159,5 und 160,5°. Die spezifische Drehung schwankte zwischen $-19{,}97$ und $-25{,}02°$ bei 20°. Die Drehung ist etwas abhängig vom Lösungsmittel.

Die Lösungsmittel wurden aufs sorgfältigste gereinigt und getrocknet Es wurden möglichst konzentrierte Isobornylchlorid-lösungen verwandt: Ein Einfluß der Konzentration auf die Racemisierungsgeschwindigkeit ließ sich nicht feststellen. Die Isobornylchlorid-lösungen blieben während der ganzen Versuchsdauer im Polarisationsrohr. Durch den Heizmantel desselben zirkulierte unter Zuhilfenahme einer elektrisch angetriebenen Stolzenberg-Rotations-Saugpumpe Wasser aus einem Thermostaten, wodurch sich leicht eine konstante Temperatur erzielen ließ.

[1]) Vgl. hierzu die Diss. von M. Savelsberg, Aachen 1918, S. 30.
[2]) B. 55, 2526 (1922).

Digitized by Google

Einfluß der Lösungsmittel auf die Racemisierungsgeschwindigkeit des optisch aktiven Isobornylchlorids.

Lösungsmittel: *Kresol.* Isobornylchlorid-Konz. 9,94 Proc. Temp. 20°.

Zeit in Min.	α_D pro 2 dcm	Proc. der Anfangsdrehung	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_t}$
0	−4,64°	100	—
40	1,34	28,86	—
59	0,79	17,01	1,669
75	0,47	10,12	1,796
103	0,25	5,38	1,599
140	0,10	2,15	1,557
190	0,01	0	—
		Mittel:	1,651

Lösungsmittel: *Nitromethan-Kresol* (*1* : *1*). Isobornylchlorid-Konz. 14,27 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	K
0	−5,26°	100	—
10	4,62	87,83	0,7785
20	4,12	78,33	0,7329
35	3,42	65,02	0,7382
70	2,22	42,20	0,7394
120	1,26	23,95	0,7145
200	0,59	11,22	0,6563
300	0,18	3,42	0,6750
1370	0,01	—	—
		Mittel:	0,7349 [1]

Lösungsmittel: *Nitrobenzol-Kresol* (*1* : *1*). Isobornylchlorid-Konz. 14,38 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	K
0	−5,38°	100	—
15	4,76	88,48	0,4897
30	4,32	80,30	0,4389
45	3,82	70,10	0,4566
75	3,19	59,29	0,4181
105	2,48	46,10	0,4425
210	1,05	19,52	0,4668
420	0,28	5,21	0,4222
525	0,12	2,23	0,4346
		Mittel:	0,4435

Lösungsmittel: *Brombenzol-Kresol* (*1* : *1*). Isobornylchlorid-Konz. 14,19 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	K
0	−5,78°	100	—
15	5,55	96,02	0,1625
30	5,37	92,90	0,1472
60	5,01	86,68	0,1430
150	4,16	71,97	0,1316
240	3,41	59,00	0,1319
360	2,55	44,12	0,1364
540	1,70	29,41	0,1360
		Mittel:	0,1412

[1]) Das Mittel wurde ebenso wie bei den folgenden Versuchen aus einer größeren Zahl von Ablesungen ermittelt.

Digitized by Google

Lösungsmittel: *Chlorbenzol-Kresol* (*1* : *1*). Isobornylchlorid-Konz. 14,23 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	*K*
0	−5,70°	100	—
30	5,37	94,21	0,1193
60	5,08	89,12	0,1152
150	4,31	75,61	0,1118
210	3,81	66,84	0,1151
315	3,19	55,97	0,1106
420	2,61	45,79	0,1116
600	1,72	30,18	0,1198
1320	0,64	11,23	—

Mittel: 0,1127

Lösungsmittel: *Bromäthyl-Kresol* (*1* : *1*). Isobornylchlorid-Konz. 14,08 Proc. Temp 20°.

Zeit	α_D	Proc.	*K*
0	−5,35°	100	—
50	5,00	93,46	0,0812
125	4,58	85,61	0,0746
190	4,25	79,44	0,0727
270	3,77	70,47	0,0778
335	3,51	65,61	0,0755
420	3,14	58,69	0,0761
475	3,03	56,64	0,0718
620	2,56	47,85	0,0713

Mittel: 0,0754

Lösungsmittel: *Benzol-Kresol* (*1* : *1*). Isobornylchlorid-Konz. 14,37 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	*K*
0	−5,77°	100	—
35	5,54	96,01	0,0697
80	5,24	90,81	0,0723
135	4,93	85,44	0,0700
200	4,51	78,16	0,0739
340	3,69	63,95	0,0789
415	3,45	59,79	0,0744
505	3,11	53,90	0,0734

Mittel: 0,0737

Lösungsmittel: *Petroläther-Kresol* (*1* : *1*). Isobornylchlorid-Konz. 14,66 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	*K*
0	−7,14°	100	—
30	6,92	96,92	0,0626
100	6,39	89,50	0,0666
190	5,81	81,37	0,0651
295	5,10	71,43	0,0684
370	4,56	63,86	0,0727
490	3,89	54,48	0,0743
1290	1,84	25,77	0,0631

Mittel: 0,0688

Lösungsmittel: *Benzonitril-Kresol* (*1*:*1*). Lösungsmittel-Gemisch frisch dargestellt. Isobornylchlorid-Konz. 14,30 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	*K*
0	−5,91°	100	—
15	5,82	98,48	0,0614
45	5,68	96,11	0,0529
75	5,57	94,25	0,0474
165	5,32	90,02	0,0382
335	5,07	85,79	0,0275
525	4,68	79,19	0,0267

Lösungsmittel: *Benzonitril-Kresol* (*1*:*1*). Lösungsmittel-Gemisch nach 2tägigem Stehen. Isobornylchlorid-Konz. 14,51 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	*K*
0	−7,09°	100	—
60	6,90	97,32	0,0272
180	6,60	93,09	0,0239
300	6,30	88,86	0,0236
425	6,06	85,47	0,0222
520	5,82	82,09	0,0228

Mittel: 0,0233

Digitized by Google

Lösungsmittel: Acetonitril-Kresol (1 : 1). Isobornylchlorid-Konz. 14,49 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	K
0	−5,49°	100	—
40	5,40	98,36	0,0248
115	5,21	94,90	0,0273
180	5,12	93,26	0,0233
280	4,93	89,80	0,0230
385	4,77	86,89	0,0219
500	4,74	86,34	0,0176
1325	4,12	75,05	0,0130

Lösungsmittel: Anisol-Kresol (1 : 1). Isobornylchlorid-Konz. 14,39 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	K
0	−5,80°	100	—
30	5,67	97,76	0,0454
110	5,38	92,76	0,0410
205	5,07	87,41	0,0394
305	4,72	81,38	0,0405
440	4,38	75,52	0,0383
555	4,13	71,21	0,0367
1365	3,10	53,45	0,0275

Lösungsmittel: Äther-Kresol (1 : 1). Isobornylchlorid-Konz. 14,36 Proc. Temp. 20°.

Zeit	α_D	Proc.	K
0	−5,80°	100	—
$9^1/_2$	5,76	99,31	0,00073
24	5,73	98,79	0,00051

Der *van't Hoff-Stiftung*, welche Mittel zur Ausführung dieser Untersuchung zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Chinonmethide und Pseudophenolhalogenide;

2. Mitteilung.[1])

Von *Hans Lindemann* und *Hans Forth.*

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 25. Oktober 1923.)

Kürzlich berichtete Lindemann[1]) über para-Oxybenzalhalogenide und die aus ihnen leicht zu erhaltenden p-Chinonmethide. Es wurde nachgewiesen, daß diese monomolekular sind und überaus leicht Anlagerungsreaktionen eingehen.

In der Literatur sind von Zincke[2]) und Fries[3]) eine Anzahl von ortho-Chinonmethiden beschrieben, die sich von den p-Verbindungen durch große Reaktionsträgheit scharf unterscheiden. Nachdem kürzlich Pummerer[4]) nachwies, daß zwei von Fries und Hübner[5]) dargestellte und als ortho-Chinonmethide angesprochene Verbindungen in Wahrheit nicht zu dieser Körperklasse gehören, sondern dimere Produkte anderer Konstitution sind, ist anzunehmen, daß ortho-Chinonmethide noch nicht isoliert wurden. Das dürfte seinen Grund in der Tatsache haben, daß sie noch reaktionsfähiger als die entsprechenden Verbindungen der para-Reihe sind.

Einzelne Beobachtungen deuten auf die Existenz solcher unbeständiger Zwischenprodukte hin. So beobachteten v. Baeyer und Seuffert[6]) ein rotgefärbtes Chinonmethid der Menthonreihe, das sie nicht fassen konnten. Auch Fries und Kann[7]) bemerkten bei dem Versuche, aus dem o-Oxymesitylpseudochlorid Salzsäure abzuspalten, das Auftreten eines gelb gefärbten Zwischenprodukts, das sich nicht isolieren ließ, da es sich außerordentlich schnell in ein weißes Polymeres von der Zusammensetzung des Chinonmethids umwandelte.

---

[1]) 1. Mitteilung: A. **431**, 270 (1923).
[2]) A. **350**, 271 (1906); A. **353**, 357 (1907).
[3]) B. **39**, 435 (1906); A. **353**, 335 (1907).
[4]) B. **47**, 2957 (1914).
[5]) B. **39**, 435 (1906).
[6]) B. **34**, 40 (1901).
[7]) A. **353**, 351 (1907).

Digitized by Google

Wir versuchten deshalb erneut, solche ortho-Chinonmethide darzustellen und zwar hofften wir im Hinblick auf frühere Erfahrungen[1]), stabilere Gebilde zu erhalten, wenn wir in die Methidgruppe Halogen einführten.

Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus ortho-Oxybenzalhalogeniden hofften wir sie zu gewinnen.

I.

Vorweg sei erwähnt, daß das Auftreten der Chinonmethide bei den Umsetzungen der Benzalhalogenide in allen Fällen deutlich zu beobachten war, daß sie aber zu unbeständig sind, als daß sie hätten isoliert werden können.

Unsere Untersuchungen erstrecken sich auf diejenigen Halogenide, die wir aus dem Salicylaldehyd, dem 4,6-Dimethyl-2-oxybenzaldehyd, dem 4-Methoxy-2-oxybenzaldehyd durch Umsetzung mit den Phosphorpentahalogeniden darstellen konnten. Aus Gründen, die an anderer Stelle[2]) bereits erörtert wurden, wurden die genannten Aldehyde zuvor bromiert.

Der 4-Methoxy-2-oxybenzaldehyd wurde mittelst der Gattermannschen Reaktion erhalten; denn der Eintritt von Blausäure in Resorcinmonomethyläther führt nicht, wie Gattermann angibt, allein zum 5-Oxy-2-methoxybenzaldehyd, sondern daneben entsteht in beträchtlicher Menge das genannte Isomere. Gattermanns Annahme[3]), daß die Aldiminogruppe nur in die para-Stellung zur Oxygruppe tritt, sofern diese frei ist, trifft also hier ebensowenig zu wie bei der Einwirkung von Blausäure auf symmetrisches Xylenol.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf den Dibromsalicylaldehyd (II) führt nicht zu dem gesuchten Benzalchlorid, sondern es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_6O_3Br_4$, der durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen des Aldehyds entstanden sein dürfte.

Der Übergang des bromfreien Salicylaldehyds in eine solche Anhydroverbindung bei der Einwirkung von Benzoylchlorid, Acetylchlorid oder Phosphortrichlorid ist bereits von Perkin[4]) beobachtet worden; später stellten Einhorn und Haas[5]) fest, daß Phosgen dieselbe Wirkung ausübt.

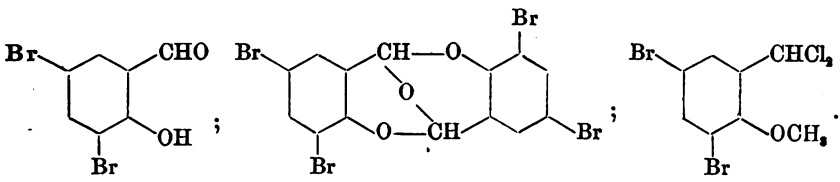
---

[1]) A. **431**, 275 (1923).
[2]) A. **431**, 276 (1923).
[3]) A. **357**, 313 (1907).
[4]) A. **145**, 299 (1868).
[5]) B. **38**, 3630 (1905).

Digitized by Google

W. P. Bradley[1]) gewann aus dem Monobromsalicylaldehyd auf dem gleichen Wege wie Perkin eine entsprechende Anhydroverbindung. Da die Verbindungen alkaliunlöslich sind und keine Acetylderivate liefern, auch keine der bekannten Aldehydreaktionen zeigen, können die Hydroxyl- und Aldehydogruppe nicht mehr vorhanden sein. Eine Benzoinkondensation und gleichzeitige Ätherbildung zwischen den Hydroxylen ist unwahrscheinlich, da konz. Schwefelsäure leicht in Salicylaldehyd zurückspaltet, durch Oxydation auch kein „Benzil" zu erhalten ist.

II. III. IV.



Wir glauben, daß Formel III dem Verhalten des Anhydrids am besten gerecht wird.

Der Methyläther des Dibromsalicylaldehyds liefert, wie zu erwarten, mit Thionylchlorid keine Anhydroverbindung, sondern glatt das Benzalchlorid (IV). Versuche, durch Abspaltung von Chlormethyl aus diesem zum Chinonmethid (entspr. I) zu gelangen, blieben erfolglos.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Dibromsalicylaldehyd führt, am besten in benzolischer Lösung, zum 3,5-Dibrom-2-oxybenzalchlorid. Als Nebenprodukt erhält man ein höher schmelzendes, farbloses Produkt, das nach der Analyse ein Polymeres des Chinonmethids zu sein scheint. Molekulargewichtsbestimmungen konnten wegen seiner Unlöslichkeit nicht ausgeführt werden. Das dem Benzalchlorid entsprechende Bromid entstand mit PBr_5, nebenher wiederum ein fester weißer Körper, der aber nicht mit dem polymeren Chinon, sondern der oben erwähnten Anhydroverbindung (III) identisch ist.

Beide Benzalhalogenide zeigen die große Reaktionsfähigkeit der sogenannten Pseudophenolhalogenide, wie sie Zincke, v. Auwers und Fries beschreiben. Beim Behandeln mit Alkohol oder Eisessig gehen sie allmählich schon in der Kälte, rasch in der Hitze in den Dibromsalicylaldehyd über. Werden sie in Alkohol oder Eisessig kalt gelöst und mit Wasser wieder

[1]) B. 22, 1134 (1889).

Digitized by Google

ausgefällt, so tritt eine intensiv orange Färbung auf, die aber in kurzer Zeit in Blaßgelb umschlägt. Die orange Farbe dürfte den Chinonhalogenmethiden eigentümlich sein, denn auch die para-Oxybenzalhalogenide gehen auf dieselbe Weise in Chinonmethide über. Nur ist die Reaktionsfähigkeit und damit die Unbeständigkeit der ortho-Chinonmethide offenbar erheblich größer. Schon nach wenigen Sekunden sind sie in den schwach gelblichen Dibromsalicylaldehyd übergegangen.

Am sichersten wurden die p-Chinonmethide beim Schütteln der Benzalhalogenide in ätherischer Lösung mit wäßriger Natriumacetatlösung erhalten. Wir versuchten deshalb, die Abspaltung von Halogenwasserstoff auch in der ortho-Reihe auf dieselbe Weise zu bewirken. Es tritt auch hier tatsächlich die tief orange gefärbte Verbindung auf, aber wiederum geht sie sehr rasch in den Aldehyd über. Ersatz des Natriumacetats durch Natriumcarbonat, Ammonacetat, Ammoncarbonat, Ammonoxalat, Ammoniak bei Ausschluß von Wasser, zeitigte kein besseres Ergebnis. Immer wird das zuerst offenbar gebildete orange gefärbte Chinonmethid in kürzester Zeit wieder in den Aldehyd übergeführt.

Der 2-Oxy-3,5-dibrom-4,6-dimethylbenzaldehyd bleibt beim Kochen mit Thionylchlorid unverändert. Mit Phosphorpentachlorid dagegen, am besten wiederum in Benzollösung, liefert er in mäßiger Ausbeute (30—35 Proc.) das Benzalchlorid. Daneben scheint u. a. die Anhydroverbindung (analog III) zu entstehen, die man glatt erhält, wenn man die Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychloridlösung vor sich gehen läßt.

Auch das aus dem 4-Methoxy-3,5-dibrom-2-oxybenzaldehyd erhaltene Chlorid verhält sich ganz analog den bereits beschriebenen.

Bei dem 2-Oxy-1-naphthaldehyd gelang es überhaupt nicht, den Sauerstoff der Aldehydgruppe zu ersetzen.

Im Anschluß an diese Untersuchungen teilen wir noch einige Beobachtungen in der Reihe des 2-Methoxy-4-oxybenzaldehyds mit, der uns in hinreichender Menge als Nebenprodukt (vgl. S. 231) zur Verfügung stand. Seine Dibromverbindung läßt sich leicht in die Benzalhalogenide überführen; aus ihnen erhält man glatt die p-Chinonmethide. Sie sind nicht so beständig wie die bereits bekannten gleichartig konstituierten Verbindungen.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

I. *Versuche in der Reihe des Salicylaldehyds.*

3,5-Dibrom-salicylaldehyd[1]) (II). Dargestellt durch Bromieren von Salicylaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat in der 5fachen Menge Eisessig bei 50°. Nach dem Ausfällen mit Wasser und Trocknen krystallisiert man aus Eisessig um. Derbe, schwach gelbliche Prismen vom Schmelzp. 85°. In Äther und Benzol in der Kälte — in Benzin, Alkohol und Eisessig in der Hitze ziemlich leicht löslich.

Mit Alkalien bildet der Aldehyd recht schwer lösliche gelbe Salze, die zur Reinigung dienen können. Das Natriumsalz enthält 1 Mol Krystallwasser.

Actylverbindungen. Übergießt man den Dibromsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so geht er in Lösung. Gießt man in Wasser, so scheidet sich ein farbloses Öl ab, das bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man derbe weiße Nadeln, die bei 99—100° schmelzen. Sie sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Es liegt das Diacetat des acetylierten Oxyaldehyds vor.

0,2654 g Subst.: 0,2332 g AgBr.

$C_{13}H_{12}O_6Br_2$ Ber. Br 37,74 Gef. 37,39.

Kocht man die Triacetylverbindung mit Eisessig und etwas verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich die Monoacetylverbindung. Sie wird durch Eingießen in Wasser ausgefällt, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße Nadeln vom Schmelzp. 71°. Löslichkeit wie oben.

Anhydro-di-(3,5-dibrom-salicylaldehyd) (III). 5 g Dibromsalicylaldehyd werden in 20 ccm Thionylchlorid gelöst und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Darauf wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum, zuletzt bei Wasserbadtemperatur, abdestilliert. Es hinterbleibt in guter Ausbeute ein weißer Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus viel Benzol bei 243° schmilzt. Der Körper ist in Äther und Benzin schwer, in siedendem Benzol etwas löslich.

0,1702 g Subst.: 0,1938 g CO_2, 0,0183 g H_2O. — 0,1370 g Subst.: 0,1906 g AgBr.

$C_{14}H_6O_3Br_4$	Ber. C 31,00	H 1,11	Br 59,04
	Gef. „ 31,06	„ 1,20	„ 59,21.

Mol.-Gew.-Best. (Siedepunktserhöhung):

0,2038 g Subst.: 12,15 g Benzol, Δ 0,079°. — 0,2515 g Subst.: 13,80 g Benzol, 0,089°.

Ber. M. 542 Gef. M 565,7, 546.

---

[1]) B. 22, 1135 (1899); 33, 1964 (1900).

Digitized by Google

5-Brom-salicylaldehyd.[1]) Dargestellt analog der Dibromverbindung mit halben Mengen Brom und Natriumacetat. Schmelzpunkt aus Eisessig 105°. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser.

Anhydro-di-(5-bromsalicylaldehyd) wird analog wie oben durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Monobromsalicylaldehyd erhalten. Der Stoff krystallisiert aus Benzin in derben, weißen Prismen, die bei 167—168° schmelzen. In Äther und Benzol sind sie leicht, in Benzin etwas schwerer löslich.

0,1479 g Subst.: 0,1448 g AgBr.

$C_{14}H_8O_3Br_2$ Ber. Br 41,64 Gef. Br 41,67.

Ebenso wird der Anhydrodisalicylaldehyd[2]) gewonnen. Schmelzpunkt aus Alkohol 120°.

0,1308 g Subst.: 0,3568 g CO_2, 0,0583 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_3$ Ber. C 74,34 H 4,42 Gef. C 74,42 H 4,99.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.):

0,5052 g Subst.: 15,20 g Benzol, Δ 0,737°.

$C_{14}H_{10}O_3$ Ber. M 236 Gef. M 224.

2-Methoxy-3,5-dibrom-benzaldehyd. Das Natriumsalz des Dibromsalicylaldehyds wird mit Methylsulfat zu einem dünnen Brei verrührt und auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei geht es in Lösung. Das überschüssige Methylsulfat wird mit verdünnter Natronlauge zersetzt Es scheidet sich ein bräunlich gefärbtes Öl ab, das bald erstarrt. Das Reaktionsprodukt wird durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Natronlauge vom unveränderten Dibromsalicylaldehyd befreit und aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiche, weiße lange Nadeln, die bei 97° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proz. d. Th.

In Benzol ist der Körper in der Kälte, in Benzin, Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht löslich.

0,1546 g Subst.: 0,1825 g CO_2, 0,0283 g H_2O. — 0,1125 g Subst.: 0,1449 g AgBr.

$C_8H_6O_2Br_2$	Ber. C 32,65	H 2,05	Br 54,42
	Gef. „ 32,21	„ 2,05	„ 54,81.

3,5-Dibrom-2-methoxy-benzalchlorid(IV). Der Methyläther des Dibromsalicylaldehyds wird in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Man kocht, bis das Pentachlorid in Lösung gegangen ist und destilliert, zuletzt bei Wasserbadtemperatur, das Benzol und das bei

---

[1]) B. 28, 2409 (1895).

[2]) B. 22, 1134 (1889); C. 1897 (1), 589.

Digitized by Google

der Reaktion entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum ab. Es hinterbleibt ein helles Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus Benzin (50—60°) erhält man derbe, spröde Nadeln, die bei 76° schmelzen.

Sie sind in Benzol in der Kälte leicht, in Benzin, Alkohol und Eisessig etwas schwerer löslich.

0,1675 g Subst.: 0,3178 g AgHal.

$C_8H_6OBr_2Cl_2$ Ber. AgHal 0,3183 g.

2-Oxy-3,5-dibrom-benzalchlorid. Zu 10 g Dibromsalicylaldehyd, in 40 ccm Benzol gelöst, wird die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (7,45 g) zugegeben. Nach kurzer Zeit tritt unter schwacher Erwärmung lebhafte Reaktion ein. Zur Beendigung derselben erwärmt man noch auf dem Wasserbade, bis alles Phosphorpentachlorid verschwunden ist. Darauf werden das Benzol und das bei der Reaktion entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum, zuletzt bei Wasserbadtemperatur, abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit etwa der doppelten Menge kaltem Benzin angerieben; dabei scheidet sich das Benzalchlorid ab. Es ist durch eine kleine Menge des polymeren Chinonmethids verunreinigt. Zur Trennung von dieser schwer löslichen Verbindung krystallisiert man aus Benzin um. Dabei erhält man Nadeln vom Schmelzp. 97°. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc. d. Th.

Leicht löslich in Benzol und Äther, Eisessig und Alkohol, in Benzin erst in der Hitze; jedoch wird es in Eisessig und Alkohol, besonders beim Erwärmen, schnell in den Dibromsalicylaldehyd zurückverwandelt. Beim Versetzen der frisch bereiteten Eisessig- oder Alkohollösung mit Wasser tritt eine intensive orange Färbung auf, die jedoch schnell verschwindet und in das schwache Gelb des Dibromsalicylaldehyds übergeht. Von warmem Alkali wird das Benzalchlorid in das Alkalisalz des Dibromsalicylaldehyds verwandelt.

0,1018 g Subst.: 0,1990 g Hal.-Silber. — 0,2542 g Subst.: 0,5020 g Hal.-Silber. — 0,1388 g Subst.: 0,1258 g CO_2, 0,0174 g H_2O.

$C_7H_4OBr_2Cl_2$	Ber. C 25,07	H 1,19	AgHal 0,2013;	0,5029
	Gef. „ 24,73	„ 1,40	„ 0,1990;	0,5020.

Polym. 3,5-Dibrom-1,2-benzochinon-1-(chlormethid). Zur Darstellung verfährt man am besten, wie es weiter unten bei der Darstellung

Digitized by Google

des 3,5-Dibrom-2-oxy-benzalbromids beschrieben wird, doch mit der Abänderung, daß man statt 8 g Phosphorpentabromid 3,75 g Phosphorpentachlorid anwendet.

Der nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids hinterbleibende Rückstand wird mit Äther ausgezogen. In dem unlöslichen Teil liegt das polymere Chinonmethid vor. Es läßt sich wegen seiner geringen Löslichkeit nicht umkrystallisieren und schmilzt unscharf bei 220—225°.

0,1842 g Subst.: 0,3167 g Hal.-Silber.

$C_7H_3OBr_3Cl$ Ber. 0,3202 g.

2-Oxy-3,5-dibrom-benzalbromid. 5 g Dibromsalicylaldehyd werden mit der berechneten Menge Phosphorpentabromid (8 g) vermischt und auf dem Wasserbade erhitzt. Wenn die bald eintretende Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man noch so lange, bis die Bromfärbung verschwunden ist. Darauf wird das Reaktionsgemisch unter guter Kühlung mit etwas Eisessig angerieben, wobei es zu einem weißen Krystallbrei erstarrt, der auf Ton im Vakuum über Ätzkali getrocknet wird. Dem so erhaltenen Produkt entzieht man durch kalten Äther das Benzalbromid. Nach dem Verdunsten des Äthers krystallisiert man aus Benzin um. Farblose Nadeln, die bei 99° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 25 Proc. d. Th. Löslichkeit wie oben.

Der in Äther unlösliche Teil ist mit dem Anhydro-di-(dibromsalicylaldehyd) (III) identisch.

0,1866 g Subst.: 0,1359 g CO_2, 0,0168 g H_2O. — 0,0921 g Subst.: 0,1631 g AgBr.

$C_7H_4OBr_4$	Ber. C 19,81	H 0,94	Br 75,47
	Gef. „ 19,87	„ 1,01	„ 75,36.

Acetylverbindung. Reibt man das Dibrombenzalbromid kalt mit etwas Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure an, so geht es in Lösung. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein farbloses Öl ab, das bald erstarrt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen krystallisiert man aus Benzin (80—90°) um. Man erhält so zentimeterlange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 113—114°. Die Verbindung ist in Äther und Benzol in der Kälte, in Benzin in der Hitze leicht löslich.

0,1074 g Subst.: 0,0919 g CO_2, 0,0116 g H_2O. — 0,2069 g Subst.: 0,3327 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_4$	Ber. C 23,18	H 1,21	Br 68,67
	Gef. „ 23,34	„ 1,28	„ 68,43.

2-Oxy-3,5-dibrom-benzalanilin. Das Dibrombenzalchlorid oder -bromid wird in kaltem Benzol gelöst und mit Anilin versetzt. Es tritt sofort unter Erwärmung Abscheidung von halogenwasserstoffsaurem Anilin ein. Die Lösung färbt sich intensiv gelb. Man filtriert nach kurzer Zeit ab und verdunstet das Benzol. Es hinterbleibt ein roter Körper. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wäscht man ihn einige Male mit verdünnter

Digitized by Google

Salzsäure, darauf mit Wasser aus und trocknet auf Ton. Beim Umkrystallisieren aus Benzin erhält man derbe, rote Nadeln, die bei 105° schmelzen.

Sie sind in Äther und Benzol in der Kälte, in Benzin, Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht löslich.

Durch Alkali wird der Körper in der Wärme in den Dibromsalicylaldehyd verwandelt.

0,1420 g Subst.: 0,2288 g CO_2, 0,0325 g H_2O. — 0,1274 g Subst.: 0,1346 g AgBr.

$C_{13}H_9OBr_2N$	Ber. C 43,94	H 2,22	Br. 45,07
	Gef. „ 43,95	„ 2,56	„ 44,96.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.)

0,1531 g Subst.: 13,80 g Benzol Δ 0,163°.

$C_{13}H_9OBr_2N_3$ Ber. M 355 Gef. M 345.

2-Oxy-3,5-dibrom-benzaldimin.

In die kalte Benzollösung des Benzalchlorids oder -bromids wird gasförmiges Ammoniak eingeleitet; es beginnt rasch die Abscheidung eines intensiv gelb gefärbten Körpers. An der Einleitungsstelle kann man deutlich eine tiefere Färbung wahrnehmen. Wenn die Lösung auch nach längerem Stehen nach Ammoniak riecht, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen halogenwasserstoffsauren Ammons wäscht man gründlich mit viel kaltem Wasser; dann trocknet man wieder im Vakuum. In Benzol und Benzin ist der Körper schwer löslich.

0,1614 g Subst.: 0,1760 g CO_2, 0,0310 g H_2O. — 0,1641 g Subst.: 0,1817 g CO_2, 0,0275 g H_2O. — 0,2717 g Subst.: 0,3661 g AgBr.

$C_7H_5ONBr_2$	Ber. C 30,11	H 1,79	Br 57,35
	Gef. „ 29,75, 30,21	„ 2,29, 1,88	„ 57,34.

Mol.-Gew.-Best. (Campher):[1])

0,0833 g Subst.: 0,4332 g Campher Δ 27,5°.

Ber. M 279 Gef. M 279,7.

Da die Stickstoffbestimmung nach Dumas Werte lieferte, die um etwa 0,5 Proc. zu hoch waren, verseiften wir das Aldimin mit verd. Salzsäure und titrierten die Menge der unverbrauchten Säure zurück.

0,2195 g Subst.: 9,97 ccm $^n/_{10}$ HCl. — 0,1155 g Subst.: 4,3 ccm n/10 HCl.

$C_7H_5ONBr_2$ Ber. N 5,02 Gef. N 4,96, 5,17.

---

[1]) K. Rast, B. 55, 1051 (1922).

Digitized by Google

II. *Versuche in der Reihe des 4,6-Dimethyl-2-oxy-benzaldehyds.*

Der Aldehyd wurde nach den Angaben von Lindemann[1]) dargestellt. In Eisessig, Alkohol und Benzol ist er in der Kälte leicht löslich. Aus niedrig siedendem Benzin (40—50°) läßt er sich umkrystallisieren. Er bildet derbe, farblose Nadeln, die bei 48° schmelzen.

Zur Weiteryerarbeitung ist das Rohprodukt rein genug, wenn es bei etwa 40—45° schmilzt.

4,6-Dimethyl-3,5-dibrom-2-oxy-benzaldehyd.

20 g des oben beschriebenen Aldehyds werden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit 25 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Darauf gibt man bei Siedetemperatur die theoretisch nötige Menge Brom (14 ccm), die mit 20 ccm Eisessig verdünnt ist, unter Umschütteln allmählich hinzu. Von dem bei der Reaktion entstandenen Bromnatrium wird abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Dibromaldehyd in schwach gelben Nadeln, die bei 188—190° schmelzen, ab. Nochmals aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt er bei 190—191°. In Benzin, Benzol oder Alkohol ist er in der Hitze löslich.

0,1873 g Subst.: 0,2296 g AgBr. — 0,3837 g Subst.: 0,4689 g AgBr. — 0,1903 g Subst.: 0,2413 g CO_2, 0,0446 g H_2O. — 0,2600 g Subst.: 0,3302 g CO_2, 0,0642 g H_2O.

$C_9H_8O_2Br_2$	Ber. C 35,07	H 2,60	Br 51,95	
	Gef. „ 34,59, 34,65	„ 2,62, 2,76	„ 52,16, 52,00.	

4,6-Dimethyl-2-oxy-3,5-dibrom-benzalanilin. Bildet sich leicht beim Kochen des Dibromaldehyds mit Anilin in Benzollösung, in gleicher Weise aus dem Benzalchlorid auf S. 229. In Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es in der Hitze leicht, in Benzin, Essigester und Alkohol weniger leicht löslich. Aus Benzin (90—100°) rote Nadeln, die bei 180 bis 181° schmelzen.

0,1587 g Subst.: 0,1550 g AgBr. — 0,3160 g Subst.: 0,3097 g AgBr. — 0,2197 g Subst.: 0,2134 g AgBr.

$C_{15}H_{13}ONBr_2$ Ber. Br 41,78 Gef. 41,56, 41,71, 41,72.

Anhydro-di-(3,5-dibrom-4,6-dimethyl-2-oxy-benzaldehyd) (entspr. III).

Man kocht den oben beschriebenen Dibromaldehyd in Phosphoroxychloridlösung unter Zusatz von Phosphorpentachlorid etwa $^1/_2$ Stunde. Destilliert man die Phosphorchloride bei Wasserbadtemperatur im Vakuum ab, so hinterbleibt ein

[1]) **A. 431,** 276 (1923).

Digitized by Google

Öl, das beim Anreiben mit Wasser fest wird. Nach dem Trocknen zieht man zur Entfernung kleiner Mengen leichter löslicher Produkte mit Äther aus. Der weiße Rückstand wird aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält kleine weiße Krystalle, die bei 300° noch nicht schmelzen.

0,0911 g Subst.: 0,1133 g AgBr. — 0,2195 g Subst.: 0,2741 g AgBr.

$C_{18}H_{14}O_3Br_4$ Ber. Br 53,31 Gef. Br 52,92, 53,14.

3,5-Dibrom-4,6-dimethyl-2oxy-benzalchlorid. Darstellung analog wie für Dibrom-oxy-benzalchlorid S. 225, mit dem einzigen Unterschied, daß der Aldehyd mit der gleichen Menge Benzol verdünnt wird. Aus Benzin farblose derbe Nadeln vom Schmelzp. 114—115°. Ausbeute etwa 30 Proc.

Löst man es in Äther oder Benzol und schüttelt diese Lösung mit wäßrigem Alkali oder Natriumacetat, so tritt eine intensive orange Färbung auf, die jedoch innerhalb weniger Sekunden in Gelb übergeht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhält man den entsprechenden Aldehyd.

0,2268 g Subst.: 0,4107 g Hal.-Silber. — 0,2638 g Subst.: 0,4796 g Hal.-Silber. — 0,1472 g Subst.: 0,2682 g Hal.-Silber.

$C_9H_6OBr_2Cl_2$ Ber. AgHal 0,4138, 0,4811, 0,2686
Gef. „ 0,4107, 0,4796, 0,2682.

3,5-Dibrom-4,6-dimethyl-2-oxy-benzaldimin. Darstellung ganz entsprechend wie oben S. 227.

Das Aldimin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 200° sintert es stark und zersetzt sich bei 220—230°.

0,1359 g Subst.: 0,1741 g CO_2, 0,0385 g H_2O. — 0,2156 g Subst.: 6,8 ccm $^n/_{10}$ HCl.

$C_9H_9ONBr_2$ Ber. C 35,18 H 2,93 N 4,56
Gef. „ 34,94 „ 3,17 „ 4,41.

III. *Versuche in der Reihe des 4-Methoxy-2-oxy-benzaldehyds.*

1. Darstellung. Nach der Vorschrift D.R.P. 214153 [C. II, 1395 (1901)], oder nach Gattermann.[1]) Das bei der Einwirkung der Blausäure entstandene Aldimin wird — wie Gattermann angibt — mit Eis zersetzt. Dann aber treibt man mit Wasserdampf die gebildete o-Oxyverbindung über. Sie wurde in allen Fällen zu etwa 30 Proc. erhalten.

Aus dem Destillationsrückstand krystallisiert die p-Verbindung aus. Ihre Reinigung über die Bisulfitverbindung, wie sie Gattermann vorschreibt, erübrigt sich alsdann.

---

[1]) B. 31, 1767 (1898).

Digitized by Google

3,5-Dibrom-4-methoxy-2-oxy-benzaldehyd.

10 g des oben beschriebenen Aldehyds werden in 60 ccm Eisessig gelöst, 11 g wasserfreies Natriumacetat und dann die berechnete Menge Brom (6,8 ccm), die mit 10 ccm Eisessig verdünnt ist, unter Umschütteln allmählich ohne Kühlung zugegeben. Ist alles Brom aufgenommen, so gießt man in kaltes Wasser und krystallisiert nach dem Filtrieren das Rohprodukt aus wenig verdünntem Alkohol um. Weiche, schwach gelbliche Nadeln, die bei 97—98° schmelzen. Ausbeute annähernd quantitativ.

0,1784 g Subst.: 0,2138 g AgBr.

$C_8H_6O_3Br_2$ Ber. Br 51,61 Gef. Br 51,00.

Acetylverbindungen. Genau so, wie für den Dibrom-salicylaldehyd beschrieben, erhält man auch hier ein Triacetat vom Schmelzp. 98° (aus Benzin) und aus ihm ein Monoacetat vom Schmelzp. 78° [aus Petroläther (50—60°)].

0,0995 g Subst.: 0,0823 g AgBr. — 0,1536 g Subst.: 0,1273 g AgBr.

Triacetat. $C_{14}H_{14}O_7Br_2$ Ber. Br 35,24 Gef. Br 35,20, 35,27.

0,1100 g Subst.: 0,1175 g AgBr.

Monoacetat. $C_{10}H_8O_4Br_2$ Ber. Br 45,45 Gef. Br 45,46.

Anil. Durch kurzes Kochen des Aldehyds mit Anilin in Benzol. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Öl erstarrt beim Reiben. Aus Benzin gelbe breite Nadeln vom Schmelzp. 105°.

0,1580 g Subst.: 0,1534 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2NBr_2$ Ber. Br 41,56 Gef. Br 41,32.

Benzalchlorid. Darstellung wie für analoge Fälle mehrfach beschrieben mit PCl_5 in der 4fachen Menge Benzol. Kleine farblose Nadeln vom Schmelzp. 99° (aus Petroläther 50—60°). Ausbeute 30—40 Proc. Die Eigenschaften und Reaktionen entsprechen durchaus denen der schon beschriebenen Benzalchloride.

0,3120 g Subst.: 0,3002 g CO_2, 0,0501 g H_2O. — 0,1110 g Subst.: 0,1996 g AgHal.

$C_8H_6O_2Cl_2Br_2$	Ber.	C 26,30	H 1,64	AgHal 0,2014
	Gef.	„ 26,25	„ 1,79	„ 0,1996.

Aldimin. Darstellung analog wie S. 227. Gelbes, schwer lösliches Pulver vom Zersetzungsp. 206°.

0,1058 g Subst.: 0,1283 g AgBr. — 0,1908 g Subst.: 6 ccm $^n/_{10}$-HCl. — 0,1863 g Subst.: 5,8 ccm $^n/_{10}$-HCl.

$C_8H_7O_2NBr_2$	Ber. Br 51,78	N 4,53	
	Gef. „ 51,61	„ 4,40,	4,35.

Digitized by Google

IV. *Versuche in der Reihe des 3,5-Dibrom-2-methoxy-4-oxy-benzaldehyd.*

Darstellung aus 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd nach der mehrfach angewandten Methode (S. 223).

Die aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 170—171°.

0,3184 g Subst.: 0,3820 g AgBr. — 0,1532 g Subst.: 0,1853 g AgBr.

$C_8H_6O_3Br_2$ Ber. Br 51,61 Gef. Br 51,06, 51,47.

Triacetat. Farblose Nadeln von Schmelzp. 124° (aus Benzin).

0,1052 g Subst.: 0,0868 g AgBr.

$C_{14}H_{14}O_7Br_2$ Ber. Br 35,24 Gef. Br 35,11.

Bei dem Versuch, auf die übliche Weise die Monoacetylverbindung darzustellen, erhielten wir sogleich den Aldehyd.

Anil. Aus Alkohol hellrote Krystalle vom Schmelzp. 185°.

0,1224 g Subst.: 0,1193 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2NBr_2$ Ber. Br 41,56 Gef. Br 41,98.

Benzalbromid. Darstellung wie schon mehrfach beschrieben; der Aldehyd wird in der 4 fachen Menge Benzol suspendiert mit PBr_5 umgesetzt. Aus Benzin farblose Krystalle vom Schmelzp. 111°. Ausbeute etwa 50 Proc.

Beim Behandeln mit wäßrigem Alkali oder Ammoniak tritt zuerst Gelb-, dann Blaufärbung ein, die wiederum rasch in Hellgelb umschlägt. Das Endprodukt der Reaktion ist der Aldehyd.

0,1085 g Subst.: 0,0833 g CO_2; 0,0172 g H_2O. — 0,1236 g Subst.: 0,2038 g AgBr.

$C_8H_6OBr_4$ Ber. C 21,14 H 1,32 Br 70,48

Gef. „ 20,95 „ 1,77 „ 70,17.

3,5-Dibrom-2-methoxy-1,4-chinon-1-brommethid.

Löst man das Benzalbromid in möglichst wenig Äther, unterschichtet mit annähernd dem $1^1/_2$ fachen Volumen etwa 2 n-Natriumacetatlösung und schüttelt kräftig durch, so scheidet sich das Chinonbrommethid in mikroskopisch kleinen gelben Nädelchen ab. Man filtriert ab, streicht das Produkt auf Ton, wäscht mit wenig Äther aus und trocknet im Vakuum. Bei 78—79° schmilzt die Verbindung zu einer braunroten Flüssigkeit zusammen. Die Ausbeute ist gut. In Benzol, Benzin und Äther ist das Chinonmethid in der Hitze etwas löslich. Jedoch

Digitized by Google

verändern sich die Lösungen schnell. Aus Äther und Benzol kommen beim Erkalten keine Krystalle heraus. Beim Verdunsten der Lösungsmittel hinterbleiben ölige Gemische. Aus Benzin (80—90°) erhält man neben Zersetzungsprodukten große gelbe Nadeln. Zur Analyse verwendet man am besten das Rohprodukt. Das Brommethid geht bei Anwesenheit von Wasser sehr leicht in den Aldehyd über. Die Einwirkung von wäßrigem Alkali oder Ammoniak führt über ein blaugefärbtes Zwischenprodukt ebenfalls zum Aldehyd.

0,1158 g Subst: 0,1095 g CO_2; 0,0154 g H_2O. — 0,0918 g Subst.: 0,1385 g AgBr.

$C_8H_5O_2Br_3$	Ber. C 25,73	H 1,34	Br 64,34
	Gef. „ 25,78	„ 1,49	„ 64,74.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.).

0,2198 g Subst.: 9,55 g Benzol, Δ 0.286°.

$C_8H_5O_2Br_3$	Ber. M 373	Gef. M 408.

Benzalchlorid. Wie üblich bereitet. Schmelzp. 81° (aus Benzin).

0,1800 g Subst.: 0,1755 g CO_2; 0,0328 g H_2O. — 0,1198 g Subst.: 0,2088 g Hal.-Silber. — 0,0802 g Subst.: 0,1433 g Hal.-Silber.

$C_8H_6O_2Br_2Cl_2$	Ber. C 26,30	H 1,64	AgHal 0,2174, 0,1455
	Gef. „ 26,60	„ 2,03	„ 0,2088, 0,1433

3,5-Dibrom-2-methoxy-1,4-chinon-1-chlormethid.

Das Methid wird aus dem Benzalchlorid auf dieselbe Art wie das Chinonbrommethid dargestellt und zeigt dieselben Reaktionen. Es ist noch unbeständiger wie die Bromverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 98—100°. — Die Ausbeute ist gut.

0,0884 g Subst.: 0,0944 g CO_2; 0,0143 g H_2O. — 0,1167 g Subst.: 0,1856 g Hal.-Silber.

$C_8H_5O_2Br_2Cl$	Ber. C 29,22	H 1,52	AgHal 0,1844
	Gef. „ 29,13	„ 1,81	„ 0,1856.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.).

0,3041 g Subst.: 9,23 g Benzol, Δ 0,415°.

$C_8H_5O_2Br_2Cl$	Ber. M 328,5	Gef. M 402,5.

(Geschlossen am 17. Dezember 1923.)

Digitized by Google

Bildung und Altern der Schriftzüge;

von *Fritz Zetzsche.*

Die primären Tintensalze der Eisentinten;

von *G. Vieli, G. Lilljeqvist* und *A. Loosli.*

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Bern.]

(Eingelaufen am 29. Oktober 1923.)

Unter den zahlreichen Flüssigkeiten, die zum Hervorrufen von Schriftzügen geeignet sind und die unter dem Namen Tinten zusammengefaßt werden, haben zwei infolge ihrer großen Verbreitung und der noch ungeklärten Vorgänge bei der Bildung der mit ihnen hergestellten Schriftzüge besonderes Interesse. Es sind dies die Chromblauholz- und die Eisengallustinten. Letztere umfassen die wichtigste Gruppe unserer Tinten, da sie die gegen Licht, Luft und Wasser beständigsten Schriftzüge liefern und demzufolge ihre Verwendung zu urkundlichen Zwecken in vielen Staaten vorgeschrieben ist.

Aus der Geschichte[1]) der Tinte sei nur das Jahr 1856 erwähnt, in dem A. Leonardi unsere heutige Eisengallustinte erfand, die im Gegensatz zu den damaligen Tinten keine Suspensionstinte war, sondern infolge ihres Säuregehaltes die vorzeitige Bildung der Eisen-gallate und -tannate im Vorratsgefäß verhinderte und die Bildung dieser Eisensalze völlig auf das Papier übertrug.

Man stellt sich diesen Vorgang so vor, daß die Salzsäure sich hauptsächlich verflüchtigt, die Schwefelsäure teils durch das Papier, teils durch seine anorganischen Bestandteile ge-

[1]) Genaue Angaben über die Geschichte der Tinten, über ältere Untersuchungen und Ansichten sind zu finden: Muspratts Chemie 4. Aufl., Bd. 8. Neumann und Schluttig, Tinte. Schluttig und Neumann, Die Eisengallustinten. 1890. K. A. Hofmann (Lehrbuch der anorgan. Chemie 1919, 615) ist bisher der einzige, der bestimmte Vorstellungen über die Konstitution der Tintensalze äußerte. Er vermutet, daß in diesen Analoge zu den von Weinland und seinen Mitarbeiten dargestellten komplexen Eisenverbindungen des Brenzkatechins und der Salicylsäure: der Di-brenzkatechin- und der Di-salicylato-ferrisäure vorliegen.

Digitized by Google

bunden und durch den geringen Ammoniakgehalt der Luft neutralisiert wird, und sich infolgedessen die Ferrosalze der Gallus- und Gerbsäure bilden, die unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs ganz oder teilweise zu Ferrisalzen oxydiert werden. Wir stehen demgegenüber auf dem Standpunkt, daß sich die eigentliche Tintenbildung vorwiegend im sauren Medium vollziehen dürfte, da unter normalen Bedingungen die neutralisierenden Bestandteile besonders der besten Papiersorten viel zu gering sind, um eine Neutralisation zu erreichen, zumal der Hauptbestandteil, das Aluminium, nur saure Salze zu bilden vermag, ebenso wie das Ammoniak. Jedenfalls dürfte sicher sein, daß sich die Bildung der Schriftzüge im günstigsten Falle im neutralen, wahrscheinlich vorwiegend im sauren, dagegen keinenfalls im alkalischen Medium vollzieht. Diese Ansicht ist vor allem deswegen von Bedeutung, weil sie uns zwingt, zwei nebeneinander verlaufende Prozesse zu beachten, wenn die Tintensalzbildung im sauren oder auch im alkalischen Medium vor sich geht. In beiden Fällen wird man neben der Bildung normaler Eisensalze, d. h. solcher, die sich aus unveränderter Gallus- und Gerbsäure bilden, Verbindungen annehmen müssen, die aus vorher veränderten Gallussubstanzen bestehen. Solche Verbindungen werden sich auch schon beim längeren Lagern der Tinte, besonders an der Luft, bilden; denn Gallus- und Gerbsäure werden durch Alkalien und Ferrisalze oxydativ angegriffen, Tannin zudem durch Mineralsäuren hydrolysiert.

Ein anderer beachtenswerter Punkt für die Erforschung der Tintenverbindungen liegt in der allmählichen Veränderung der Schriftzüge unter dem Einflusse der Atmosphärilien und anderer Faktoren zu braunen Verbindungen, ein Vorgang, den man „Altern“ zu nennen pflegt. Auch diese Veränderlichkeit der Eisenverbindungen sollte sich durch die Eigenschaften des präparativ beschafften Materials erklären lassen.

An Hand von Schriftstücken kann man nämlich folgende Stufen festlegen:

1. Die kurz nach dem Schreiben unter dem Einflusse teilweiser Neutralisation auftretende *Vorstufe* der Bildung teils löslicher, teils unlöslicher, fast farbloser Ferrosalze.

2. Die *erste Stufe* umfaßt den Übergang dieser farblosen Verbindungen zu den blaufarbigen, unlöslichen, primären Tinten-

Digitized by Google

salzen unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs. Dieser Vorgang, der sich zum größten Teil mit der Vorstufe überdeckt, erfordert durchschnittlich einige Tage.

3. Die *zweite Stufe* wird durch die Verwandlung der blauen Schriftzüge in braune — Bildung der sekundären Tintensalze — wahrscheinlich unter weiterem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit, gebildet, ein Vorgang, der unter normalen Verhältnissen 20—30 Jahre erfordert.[1])

4. Die *dritte Stufe*, die sich nur schwer von der zweiten unterscheiden läßt, wird gekennzeichnet durch das allmähliche Verblassen der dunkelbraunen Schriftzüge bis zur Eigenfarbe des Eisenhydroxyds. Dieser Vorgang ist zeitlich schwer festzulegen, jedenfalls braucht er je nach den Verhältnissen hundert oder auch hunderte von Jahren.

Zur Vereinfachung unserer Untersuchungen haben wir uns entschlossen, anfangs nur die Verhältnisse der Tintenbildung im neutralen Medium zu erforschen, da hier Nebenreaktionen, wie sie vorher besprochen wurden, weniger wahrscheinlich sind. Ebenso haben wir vorläufig den Einfluß des in der Schreibtinte enthaltenen Gummi arabicum und der zugesetzten Farbstoffe außer acht gelassen. Dagegen schien es uns wichtig zu sein, die Bildung der Eisensalze nicht durch Verwendung von Ferrisalzen, sondern durch die von Ferrosulfat unter Mitwirkung von Sauerstoff zu erreichen, um den Vorgang der Tintenbildung möglichst getreu nachzuahmen und beobachten zu können. Denn vorderhand ist es noch aussichtslos, die Schriftzüge auf dem Papier anders als durch qualitative Reaktionen zu untersuchen.

Nimmt man also an, daß die Bildung der blauen Tintensalze durch Neutralisation der Tintenflüssigkeit auf dem Papier und Oxydation durch den Luftsauerstoff erfolgt, so sollte z. B. das Ferrigallat erhalten werden aus Gallussäure, Ferrosulfat, Natronlauge und Sauerstoff. Unsere auf dieser Grundlage ausgeführten Versuche lieferten zwar ein tiefblaues Eisensalz, das sich jedoch als nicht einheitlich erwies. Da wir auf Grund dieser Versuche wenigstens zu der Annahme berechtigt zu

[1]) Vgl. die Tafel im oben zitierten Buche von Schluttig und Neumann, die mit sogenannter Normaltinte geschrieben ist (1890) und bereits vollkommen braune Schriftzüge aufweist.

Digitized by Google

sein glaubten, daß das blaue Tintensalz der Gallussäure ein Ferrisalz der Gallussäure ist, in dem auf ein Molekül Säure ein Atom Eisen kommt, und die offensichtliche Nichteinheitlichkeit durch Oxydationswirkungen bedingt sei, so übertrugen wir den Oxydationsvorgang in eine geschlossene Apparatur (Schüttelente). Hierbei ergab sich — die Versuche wurden meistens mit $^1/_{100}$ Mol der betreffenden Phenol-Eisenverbindung ausgeführt — ein erheblich größerer Sauerstoffverbrauch als der Überführung von der Ferro- zur Ferriform entsprach. Außerdem beobachteten wir, daß beim Kochen der so erhaltenen wäßrigen Suspensionen der Tintensalze Kohlendioxyd entwich, so daß der Mehrverbrauch von Sauerstoff nicht etwa durch Sauerstoffabsorption bedingt war. Dehnt man die Versuche lange genug aus, so erreicht die Sauerstoffabsorption ein Ende, ohne daß die Menge des mehr verbrauchten Sauerstoffs einem molaren Verhältnis entsprochen hätte.

Die Kohlendioxydabspaltung der Tintensalze.

Diese Beobachtungen gaben uns den Schlüssel für die Ursache der Uneinheitlichkeit aller bisher gewonnenen Tintensalze. Außer dem absorbierten Kohlendioxyd befand sich ein erheblicher Teil in dem Gasraum unserer Apparatur.

Die Bestimmung des Gesamtkohlendioxyds erfolgte durch Verdrängung des im Gasraum befindlichen Kohlendioxyds mittels von CO_2 befreiter Luft und Überführung in einen Kaliapparat unter Vorschaltung eines Chlorcalciumrohres und nachherigem Auskochen des Enteninhalts in einer geeigneten Apparatur[1]) und Auffangen des abgegebenen Kohlendioxyds über einer konz. Salzlösung. Die Oxydationen wurden meistens mit je $^1/_{100}$ Mol des betreffenden Ferrosalzes ausgeführt, indem eine wäßrige Lösung bzw. Aufschlämmung des betreffenden Phenols und von $^1/_{100}$ Mol reinstem Eisensulfat in die Ente gebracht wurden, die Luft durch Sauerstoff rasch verdrängt und dann 20 ccm $^1/_1$ n-Alkalilauge hineingesaugt wurden. Die vorher einsetzende an der Blaufärbung erkennbare Oxydation ist so gering, daß sie nicht ins Gewicht fällt. Nach Einsetzen des Schüttelns bei ungefähr $^1/_4$ Atmosphäre Überdruck wurden anfangs von 5 zu 5 Minuten Ablesungen gemacht. Die Mehrzahl der so erhaltenen Tabellen befindet sich in den zitierten Dissertationen, sie sind hier der Raumersparnis halber weggelassen. Die Oxydation der Ferro- zur Ferristufe erfordert für $^1/_{100}$ Mol

[1]) Die genaue Beschreibung ist enthalten in den Dissertationen: Zur Chemie der Eisentinten. Gustaf Lilljeqvist. Bern 1923 und Tintensalze von Gerb- und Farbstoffen. Alfred Loosli. Bern 1923.

Digitized by Google

Ferrosulfat $^1/_{400}$ Mol Sauerstoff = 56 ccm unter Normalbedingungen. Bei vielen Tintensalzen, die einer Weiteroxydation unterliegen, ist dieser Wert schon nach 10—15 Minuten erreicht, um dann ganz erheblich überschritten zu werden. Um den wahren Sauerstoffverbrauch zu erhalten, muß das im Gasraum ermittelte Kohlendioxyd zur abgelesenen Volumverminderung (scheinbarer Sauerstoffverbrauch) hinzugefügt werden, da es erst im Laufe der Oxydation in den Gasraum gelangt. Das Auskochen des Enteninhaltes darf, will man einwandfreie Werte erhalten, nicht über 5 Minuten ausgedehnt werden, da die Ferrisalze der Phenolcarbonsäuren ebenso wie die Mehrzahl der freien Säuren selbst, beim Kochen merklich CO_2 abspalten.[1])

So betrug in 48 Stunden der scheinbare O_2-Verbrauch für $^1/_{100}$ Mol Ferrogallat = 148 ccm (0°; 760 mm). Im Kaliapparat wurden gefunden: 0,1412 g CO_2 = 71,9 ccm. Durch Auskochen reduziert auf 0° und 760 mm: 38,3 ccm CO_2. Gesamtkohlendioxyd also: 110,2 ccm und wahrer O_2-Verbrauch: 186,3 ccm. Für die Weiteroxydation über die Ferristufe wurden also noch 130,3 ccm O_2 benötigt.

Da anzunehmen war, daß das Kohlendioxyd durch Abspaltung der Carboxylgruppe entsteht, haben wir festzustellen versucht, ob die Kohlensäureabspaltung wirklich parallel mit der Entfernung der Carboxylgruppe vor sich geht, oder ob ein Teil des oxydativ angegriffenen Moleküls weitgehend bis zum Auftreten von Kohlendioxyd aboxydiert wird. In diesem Falle würde ein Mißverhältnis zwischen gefundener Kohlensäure und wieder gewonnener Gallussäure bestehen.

Zu dieser Feststellung wurde $^1/_{100}$ Mol Ferrogallat (Säure: Fe = 1 : 1) längere Zeit mit Sauerstoff oxydiert, das Gesamt-CO_2 wie oben angegeben bestimmt, quantitativ der ausgekochte Enteninhalt in die Ente zurückgegeben und weiter oxydiert und das CO_2 wieder bestimmt. Diese Operation wurde 12 mal wiederholt. Es ergaben sich dann folgende Werte:

Scheinbarer O_2-Verbrauch: 341 ccm; KOH-CO_2: 99,4 ccm. Durch Auskochen erhalten: CO_2: 78,2 ccm. Gesamt-CO_2: 177,6 ccm; wahrer O_2-Verbrauch: 440,4 ccm (alles reduziert auf 0° und 760 mm). Dauer: 192 Stunden.

Nach dem letzten Auskochen war der Kolbeninhalt schwarzblau. Durch Zugabe von Salzsäure wurden die Eisensalze zersetzt, die dunkelrotbraune Lösung von einem geringfügigen Niederschlag abfiltriert und viermal mit Essigester ausgeschüttelt, die rötlichen Esterauszüge wurden nach Hinrichsen[2]) weiter behandelt und zur möglichsten Befreiung von den

[1]) Diese Beobachtung hat an Tannin- und Gallussäureeisensalzen bereits Pelouze (A. ch. 1833, 337 u. J. pr. 2, 301, 1834) gemacht. Nach unsern Beobachtungen gibt z. B.: $^1/_{100}$ Mol Ferrimonogallat nach 20minutigem Kochen 3,4 ccm, Ferri-mono-dibromgallat nach 5minutigem Kochen 2,4 ccm Kohlendioxyd. Chinolin- und Pyridinzusatz verlangsamt deutlich die CO_2-Abgabe.

[2]) F. W. Hinrichsen, Die Untersuchung von Eisengallustinten. 1909. S. 65 u. f.

Digitized by Google

begleitenden dunklen Oxydationsprodukten die Abdampfrückstände des Essigesters noch zweimal mit reinem Äther in der Siedehitze ausgezogen, filtriert und die nach dem Verdampfen des Äthers erhaltenen nunmehr nur noch gelblichen Rückstände bei 95° getrocknet und gewogen. Der Rückstand wurde durch Mischschmelzpunkt und Acetylierung als Gallussäure sicher gestellt. Zurückerhalten wurden von 1,88 g Gallussäure 0,33 g. Auf Grund der abgespaltenen Kohlensäure sollten, wenn man annimmt, daß diese ausschließlich von der Carboxylgruppe herrührt, 0.39 g gefunden werden. Eine Wiederholung des Versuches gab folgende Werte: Scheinbarer O_2-Verbrauch: 198,5 ccm; KOH-CO_2: 97,1 ccm; Koch.-CO_2: 65,8 ccm; Gesamt-CO_2: 162,9 ccm; wahrer O_2-Verbrauch: 295,6 ccm. Dauer 57 Stunden. Gef. Gallussäure: 0,49 g; ber. Gallussäure 0,52 g. Die zu niedrigen Gallussäurewerte beider Versuche erklären sich durch die unvermeidlichen Verluste bei der Trennung der Gallussäure von den Oxydationsprodukten.

Jedenfalls beweisen aber die Versuche auch so zur Genüge, daß das Kohlendioxyd hauptsächlich von der Carboxylgruppe stammt.

Der Kohlendioxydgrenzwert der Tintensalze.

Die Tatsache, daß nach einer gewissen Zeit die Sauerstoffaufnahme zum völligen Stillstand kommt, ehe der theoretische CO_2-Wert erhalten wird, deutete darauf hin, daß die Weiteroxydation des Eisensalzes der Gallussäure durch das abgespaltene Kohlendioxyd verlangsamt und schließlich unterdrückt wird. Es ist nun besonders für die Beurteilung des Verhaltens der Schriftzüge wichtig, wie hoch etwa dieser Kohlensäuredruck sein muß. Aus den obigen Versuchen wird er wie folgt berechnet:

Gesamtinhalt der Apparatur vom Nullpunkt des Eudiometers: 400 ccm, von denen der vom Quecksilber erfüllte Raum bei der letzten Ablesung abgezogen werden muß, es verbleiben 295 ccm (0°; 760 mm). In diesem Raume verteilte sich das Kohlendioxyd auf den Gasraum, die Flüssigkeit und das unlösliche Eisensalz. Zur Vereinfachung der Berechnung haben wir, da es uns lediglich auf vergleichbare Werte ankam, das Gesamtvolum als Rechnungsgrundlage angenommen. Da in diesem insgesamt 110,2 ccm CO_2 enthalten waren, so ergab sich ein Kohlensäuregehalt von 37,3 Vol.-Proc., den wir „CO_2-Grenzwert" nennen.

Dieser Wert liegt gewaltig über dem CO_2-Gehalt der Luft mit $^1/_2$ Vol.-Promill. In diesem niedrigen CO_2-Gehalt der Luft müssen wir also die Hauptursache des Alterns unserer Eisengallusschriftzüge erblicken.

Ehe auf die Bedeutung des Zerfalls des Ferrigallates für

Digitized by Google

die Beständigkeit unserer Schriftzüge näher eingegangen wird, sei auf die Bestimmung des CO_2-Grenzwertes bei andern Carbonsäuren hingewiesen. Es lag nahe, daran zu denken, daß diese Eigenschaft des Ferrigallates, CO_2 abzuspalten, auch für die Eisensalze anderer, besonders der Oxybenzoesäuren zutreffe. Im folgenden sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Es ergab die Oxydation je eines $^1/_{100}$ Mols des Ferrosalzes der:

Säure	Theor. O_2-Verbrauch ccm	Scheinbarer O_2-Verbrauch ccm	Wahrer O_2-Verbrauch ccm	Gesamt-CO_2 ccm	CO_2-Grenzwert Vol.-Proc.	Dauer Stdn.	Endfarbe	Bem.
alicyl-	56	75,4	88,9	18,9	6,0	$20^1/_2$	rotbraun	—
„	56	111,1	124,0	27,5	8,4	144	„	—
rotocatechu- . .	56	67,3	80,8	25,9	7,8	21	grünschwarz	—
Resorcyl- . . .	56	89,7	110,8	32,3	9,7	93	rotbraun	—
allus-	56	147,9	220,0	110,2	37,3	48	dunkelblau	—
onobromgallus- .	28	52,8	nicht bestimmt			36	blau	f. $^1/_{200}$ Mol
ibromgallus- . .	56	67,0	81,5	26,1	7,9	38	tiefindigoblau	—
onogallatoferri- .	74,6	164,0	241,0	107,8	36,6	44	dunkelblau	—
yrogallolcarbon- .	56	189,4	240,8	120,5	39,5	$118^1/_2$	braunschwarz	—
-Oxy-naphthoe- .	56	130,4	144,0	32,0	9,6	70	grünschwarz	—
enzoe-	28	36,8	38,9	4,0	1,3	$33^1/_2$	braun	3:1(Sre:Fe) f. $^1/_{200}$ Mol
Dioxybenzoe- . .	56	200,0	226,1	77,1	25,9	64	schmutzig grünbraun	—

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Eisensalze sämtlicher Oxybenzoesäuren unter Kohlendioxydabgabe weiteroxydiert werden, während das der Benzoesäure sehr beständig ist, ebenso wie die der Glutamin- und Schleimsäure, die in der Übersicht nicht aufgeführt sind. Das Ferrosalz der Schleimsäure stellt sogar die beständigere Form dar, so daß es selbst in einer Sauerstoffatmosphäre kaum zum Ferrisalz oxydiert wird. Die CO_2-Grenzwerte sind recht verschieden, ebenso der wahre Sauerstoffverbrauch. Hierauf wird in einer der folgenden Abhandlungen im Zusammenhang mit dem Altern der Schriftzüge näher eingegangen werden. Wesentlich für die Bestimmung des Grenzwertes ist es, bei den von uns angegebenen Mengen ($^1/_{100}$ Mol) und dem Rauminhalte der Apparatur

Digitized by Google

(400 ccm) mindestens 36 Stunden zu schütteln. Infolgedessen stellt der angeführte Grenzwert des Ferrisalzes der Protocatechusäure einen Mindestwert dar. Erwähnt sei, daß die Geschwindigkeit der oxydativen Kohlendioxydabgabe von Fall zu Fall stark schwankt: Ferrigallat zerfällt sehr rasch, Ferrisalicylat ziemlich langsam.[1]) Am Beispiel des Ferrigallates haben wir außerdem festgestellt, daß der Grenzwert auch bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse innerhalb der Versuchsfehlergrenzen konstant ist. So erhielten wir bei Anwendung von $^1/_{50}$ Mol den Wert 37,8 Vol.-Proc. und von $^1/_{200}$ Mol 36,9 Vol.-Proc.[2]) Schließlich sei auf die Endfarbe der Oxydationsprodukte aufmerksam gemacht, die sich mit der mit Hilfe dieser Verbindungen hergestellten Schriftzüge in der Mehrzahl der Fälle als identisch erweist[3]), während die reinen Ferrisalze meist andere Farben aufweisen (vgl. weiter unten).

Zusammensetzung und Reindarstellung der primären Tintensalze.

Will man Einblick in die Konstitution und Zusammensetzung der Tintensalze erhalten, so muß man einerseits Rücksicht auf ihre Zersetzlichkeit unter dem Einflusse von Sauerstoff nehmen und andererseits nach Kriterien suchen, die es gestatten, über das Verhältnis von Phenol zu Eisen sicher zu entscheiden, da die Mehrzahl der Tintensalze in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist, ebenso wie etwa überschüssiges Eisenhydroxyd, durch Säuren, besonders Mineral- und Oxysäuren aber häufig weitgehend zersetzt wird. Die Einwirkung von Alkalien, die die Tintensalze oft unter Farbveränderung lösen, ist aber vorläufig noch zu wenig aufgeklärt, als daß auf diesem Wege eine Reinigung versucht werden könnte.

Von einfachen Phenol-Eisenverbindungen sind bisher drei beschrieben: die Disalicylatoferrisäure, die Dibrenzcatechinferrisäure und die Hydroxyferrigallussäure.[4]) Besonders die Salze der Dibrenzcatechinferrisäure und ihre Übergänge zu denen der Tribrenzcatechinferrisäure sind von Weinland und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden.[5]) Die Tribrenz-

[1]) Vgl. die Zusammenstellung S. 255.

[2]) Vgl. die Zusammenstellung S. 252.

[3]) Vgl. Muspratts Chemie 8, 1318.

[4]) Claasz, Ar. 253, 342ff. (1915); Weinland und Binder, B. 45, 1118 (1912); B. 46, 882 (1913); A. 400, 219 (1913). Silbermann und Ozorovitz, C. 1908, II. 1024; Hopfgartner, M. 29, 689 (1908).

[5]) a. a. O.

Digitized by Google

catechinferrisäure konnte nur in Form von Salzen erhalten werden. Silbermann und Ozorovitz teilen ihrer aus Gallussäure und Ferrichlorid durch Neutralisation erhaltenen Verbindung eine heute nicht mehr haltbare Formulierung zu.

Gegen alle Verbindungen darf man aber den Einwand erheben, daß bei ihrer Darstellung nicht genügend Rücksicht auf die von uns sicher gestellte oxydative Zersetzlichkeit genommen wurde, so daß sie wohl die Typen erkennen lassen, nach denen die Tintensalze aufgebaut sind, ohne dabei auf völlige Einheitlichkeit Anspruch zu machen. Die Disalicylatoferrisäure von Claasz hat schon Weinland[1]) als durchaus uneinheitlich erkannt; die Weinlandsche Dibrenzcatechinferrisäure wird aber nach unsern Untersuchungen ebenfalls äußerst lebhaft weiter oxydiert; die große Zahl teilweise schlecht stimmender Analysen, die Weinland anführt[2]), deutet darauf bereits hin.

Wir haben die Dibrenzcatechinferrisäure erneut dargestellt. Man erhält ganz verschiedene Farben und Formen, je nachdem wie der Zutritt von Sauerstoff vermieden wurde. Im reinsten Zustande stellt sie durchsichtige, rötlich violette Tafeln dar. Durch fortschreitende Oxydation werden immer schmaler und blauer werdende Tafeln, dann kleine, fast schwarze Stäbchen und schließlich ein grünschwarzes nicht krystallines Pulver erhalten.

Die von Silbermann und Ozorovitz erhaltene Hydroxyferrigallussäure ist ebenfalls nicht rein, einmal durch die Verwendung von Ferrichlorid, das, wie wir uns nochmals überzeugten, ebenso wie Ferrihydroxyd, oxydierend wirkt[3]), das andere Mal dadurch, daß ebenfalls die Weiteroxydation nicht beachtet wurde. Stellt man die Verbindung nach ihren Angaben dar, so erhält man bestenfalls die schon einleitend erwähnte Verbindung mit vier Wasser, die keine stimmenden C-Werte bei der Verbrennung und mit Salzsäure orangefarbige

[1]) Ar. 255, 204f. (1917).

[2]) B. 46, 882 (1913).

[3]) Durch Schütteln in der Ente in einer Stickstoffatmosphäre von je $^1/_{100}$ Mol Gallussäure und Ferrichlorid in Wasser wurden nach 30 Minuten im Gasraum 15,2 ccm CO_2; durch Schütteln von je $^1/_{100}$ Mol Gallussäure und Ferrihydroxyd in wäßriger Suspension ebenfalls in Stickstoff nach 25 Minuten 13,6 ccm CO_2 gefunden. Gleichzeitig war ein Teil der Ferri- zur Ferrostufe reduziert.

Digitized by Google

Lösungen liefert. Die Reindarstellung der Tintensalze erfordert also zuerst die Vermeidung der Weiteroxydation des einmal gebildeten Salzes. Hierfür haben wir zwei Wege beschritten. Beim ersten haben wir die Oxydation des Ferro- zum Ferrisalz im geschlossenen Raume, der gerade den zur Oxydation nötigen Luftsauerstoff enthielt, vorgenommen. Beim zweiten haben wir die Oxydation in der Schüttelente mit einem Sauerstoff-Kohlendioxydgemisch durchgeführt, so daß mindestens der nach den vorhergehenden Versuchen ermittelte CO_2-Grenzwert von Anfang an erreicht ist. Nach unsern Beobachtungen sollte dann jede Weiteroxydation unterbleiben. Folgender Versuch bestätigte unsere Erwartungen:

Angew.: 1,88 g Gallussäure, 2,78 g Ferrosulfat, 50 ccm Wasser, 20 ccm $^n/_1$-Natronlauge, das Gasgemisch bestand aus 75 Vol. Proc. CO_2 und 25 Vol. Proc. O_2. Nach dem Verdrängen der Luft durch rasches Durchleiten des Gasgemisches muß der Gasstand schnell abgelesen werden, da das Kohlendioxyd lebhaft absorbiert wird. Nach $14\,^1/_2$ Stunden Schütteln bei $^1/_4$ Atmosphäre Überdruck waren aufgenommen: 138,2 ccm (0°, 760 mm). Nun wurde bei gelindem Unterdruck zwei Stunden geschüttelt, dadurch wurden zurückerhalten: 21,9 ccm (red.). Durch Auskochen wurden erhalten, reduziert auf Normalbedingungen: 63,8 ccm CO_2; Gesamt-CO_2 betrug also: 85,7 ccm (0°, 760 mm), so daß für die Oxydation verbraucht wurden: 138,2—85,7 = 52,5 ccm, statt 56,0 ccm O_2. Die Differenz von 3,5 ccm, die zuviel zurückerhalten wurden, dürfte auf die durch die anfangs so lebhafte CO_2-Absorption bedingte Ungenauigkeit beim Ablesen zurückzuführen sein.

Jedenfalls sieht man, daß von einer nennenswerten Weiteroxydation nicht die Rede sein kann. Wir haben hauptsächlich auf diesem zweiten Wege unsere Tintensalze dargestellt. Für die Weiterverarbeitung muß man natürlich nach Möglichkeit die Berührung der Tintensalze mit Sauerstoff vermeiden, bis sie trocken geworden sind. Zu diesem Zwecke sind sie vor allem in einer Kohlensäure- bzw. Stickstoff-atmosphäre zu trocknen. Gegenüber der ersten Methode bietet diese den Vorteil, daß die Tintensalze mit CO_2 beladen erhalten werden und so beim Abfiltrieren usw. gegen den Luftsauerstoff geschützt werden. Wir haben uns in der Schüttelente bei Verwendung von unausgekochten, noch mit CO_2 beladenen Salzen wiederholt überzeugen können, daß es ganz erhebliche Zeit erfordert, ehe so viel Kohlendioxyd durch Sauerstoff verdrängt ist, daß die Weiteroxydation wieder in Gang kommt. Außerdem wirkt der anfängliche hohe Kohlendioxyddruck bremsend auf

Digitized by Google

die Oxydation, während ohne diesen schon die Weiteroxydation unter Kohlendioxydabgabe einsetzt, ehe sämtliches Ferro- in Ferrieisen übergeführt ist.[1]) Aus diesen Gründen geben die nach dem ersten Wege erhaltenen Tintenverbindungen nicht so gute Analysendaten, zumal sie auch viel schwerer gegen den Luftsauerstoff zu schützen sind. Nachdem wir so eine Methode zur Reindarstellung der Salze gewonnen hatten, lag es uns vor allem daran, in diesen das Verhältnis von Phenol zu Eisen zu ermitteln und zu entscheiden, ob die Tintensalze einheitliche Verbindungen sind, d. h. ob unter den Bedingungen der Tintensalzbildung in jedem Falle nur ein einziges Salz gebildet wird.

Oxydiert man z. B. $^2/_{100}$ Mol Salicylsäure und $^1/_{100}$ Mol Ferrosulfat in 50 ccm Wasser nach Zugabe von 20 ccm $^n/_1$-Natronlauge, so erhält man eine blutrote Lösung, aus der sich nach einiger Zeit dunkelrote Nädelchen des Ferrisalicylates (Disalicylatoferrisäure) ausscheiden, das also auf zwei Salicylsäurereste ein Atom Eisen enthält. Nimmt man unter sonst gleichen Bedingungen einen Überschuß von Säure, etwa $^3/_{100}$ Mol, so bleibt bei der Oxydation der Überschuß ungelöst. Wendet man nun auf $^1/_{100}$ Mol Salicylsäure $^1/_{100}$ Mol Ferrosulfat an in 200 ccm Wasser, so bleibt die Disalicylatoferrisäure lange in Lösung, während die Hälfte des durch die Neutralisation anfangs ausgeschiedenen Ferrohydroxyds als Ferrihydroxyd ungelöst bleibt, abfiltriert und bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit warmem Wasser gewaschen wurde. Das Filter lieferte nach dem Veraschen 0,4023 g Fe_2O_3, während sich für $\frac{2{,}78}{2}$ g Ferrosulfat 0,4000 g Fe_2O_3 berechnen.

Auf jeden Fall entstand also sowohl bei einem Überschuß von Salicylsäure wie von Eisen nur die Disalicylatoferrisäure. Ähnlich sind wir bei der Gallussäure vorgegangen. Da diese drei Phenol- und ein Carboxylhydroxyl enthält, so war hier ein Salz 1:1 wahrscheinlich, worauf schon die von Silbermann und Ozorovitz wenn auch unrein erhaltene Verbindung hinwies. Immerhin war es aber auch möglich, daß daneben noch ein Salz 2:1 wie bei der Salicylsäure bestände.

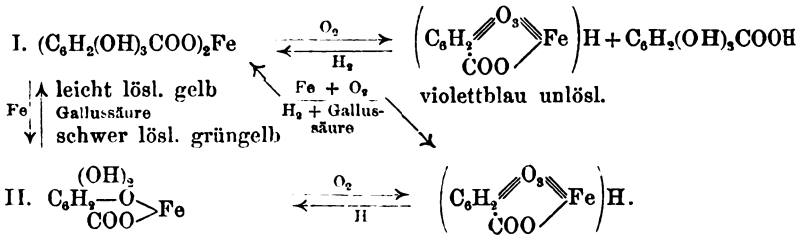
Wir oxydierten demnach $^2/_{100}$ Mol Gallussäure und 2,78 g Ferrosulfat in 50 ccm Wasser nach Zugabe von 20 ccm $^n/_1$-Natronlauge in der Ente mit einem Gasgemisch von 50 Vol.-Proc. CO_2 und 50 Vol.-Proc. O_2. Das sich bei der Neutralisation bildende, vollkommen gelöste Ferrodigallat geht bald über eine rote Zwischenstufe in das blauviolette Tintensalz über, das sich nach einiger Zeit in feinen Flocken auszuscheiden beginnt. Mit fort-

[1]) Ein Versuch in der Schüttelente, der kurz vor dem Erreichen des Oxydationswertes von 56 ccm für $^1/_{100}$ Mol Ferrogallat nach 10 Minuten unterbrochen wurde, ergab im Gasraum bereits 6,1 ccm Kohlendioxyd.

Digitized by Google

schreitender Oxydation beobachtet man das Auftreten feiner farbloser Nädelchen von Gallussäure. Nach Beendigung der Oxydation wurde, um ein klar filtrierbares Produkt zu erhalten, kurz aufgekocht, filtriert, heiß ausgewaschen und im Filtrat die Gallussäure nach der Essigestermethode bestimmt. Es wurden zurückerhalten: 1,84 g statt 1,88 g. Gibt man zu einem Gemisch von $^1/_{100}$ Mol Gallussäure und $^1/_{100}$ Mol Ferrosulfat in 50 ccm Wasser 20 ccm $^n/_1$-Natronlauge, so scheidet sich bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff[1]) ein grüngelber Niederschlag aus, der das Ferromonogallat darstellen dürfte. Derselbe geht unter Rotviolettfärbung bei einsetzender Oxydation vollkommen in Lösung, um dann wieder als blauviolettes Tintensalz auszufallen.

Wir haben also die Übergänge:[2])



Bei der Reduktion mit Wasserstoff und einem Platinkatalysator erhält man die entsprechenden Ferrosalze zurück wobei die Reduktion I bedeutend rascher infolge der Bildung des löslichen Ferrodigallates verläuft.

Es bleiben nun noch die Versuche mit einem Überschuß von Eisenhydroxyd. Hierbei begegnet man der Schwierigkeit, da sowohl das Ferrigallat wie überschüssiges Eisenhydroxyd unlöslich sind, entscheiden zu müssen, ob nur ein Gemisch von Ferrigallat mit Eisenhydroxyd, oder vielleicht ein Ferrisalz der Monogallatoferrisäure vorliegt. Von der Salicylatoferrisäure existiert, wie schon Weinland bemerkt[3]) und wie die eben beschriebenen Versuche zeigen, kein Ferrisalz. Diese Tatsache braucht aber ein Ferrisalz der Gallatoferrisäure nicht auszuschließen. Wendet man einen großen Überschuß von Ferrosulfat und der entsprechenden Menge n-Natronlauge an, so erhält man ein tief schwarzes Produkt, das seine Farbe offensichtlich dem Gemisch von blauem Tintensalz und braunem

[1]) Durch Zugabe einer Spur Natriumhydrosulfit.

[2]) Vgl. G. Vieli. Zur Reaktionsfähigkeit des o-subst. phenolischen Hydroxyls mit Eisen. Diss. Bern 1922.

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

Ferrihydroxyd verdankt. Oxydiert man jedoch ein Gemisch, das auf drei Mol Gallussäure vier Atome Eisen enthält, so scheidet sich ein violettblaues Produkt aus, dessen Oxydationswerte dieselben wie die des Ferrimonogallates sind (vgl. S. 239). Wird es unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen isoliert, so erhält man ein scheinbar einheitliches Produkt, dessen Analysendaten auf das Ferrisalz der Monogallatoferrisäure + $12\,H_2O$ stimmen. Es oxydiert sich sehr rasch, besonders schnell beim Erwärmen auf 80—90°, zu Eisenoxyd, im Gegensatz zum Ferrigallat, das im Trockenschrank auf 140° erhitzt werden kann, ohne sichtliche Veränderung zu erfahren. Wir sind geneigt, dieses Produkt vorläufig als das Ferrisalz der Gallatoferrisäure anzusehen. Das eine Atom Eisen ist sehr leicht nachweisbar, durch Säuren sowohl wie durch Alkalien wird es bloßgelegt und man erhält die Monogallatoferrisäure bzw. ihre Alkalisalze. Als mildes Mittel, überschüssiges Eisenhydroxyd zu erkennen, kann die Salicylsäure dienen, die damit die tiefroten Lösungen der Disalicylatoferrisäure bildet, ohne daß dieses Komplexsalz oxydierend wirkte, wie z. B. Ferrichlorid. Außerdem gestattet die Intensität der Färbung einen schnellen Entscheid. Wir werden darüber bald umfassender berichten. Jedenfalls liefert das fragliche Ferrisalz nach Zugabe einer wäßrigen Salicylsäurelösung sofort eine rotviolette Flüssigkeit, deren Filtrat rein weinrot ist, während auf dem Filter das blauviolette Ferrigallat zurückbleibt.

Aus diesen Versuchen ist zumindest ersichtlich, daß als ursprüngliches Tintensalz der Gallussäure nur eine Substanz existiert: das Ferrimonogallat bzw. die Monogallatoferrisäure. Aus dieser bildet sich möglicherweise bei einem Überschuß von Eisen aber nur in vollkommen neutralem Medium das Ferrisalz: Ferri-tri-monogallatoferriat. Somit dürfte dieses Salz nur unter besonders günstigen Umständen zu den Bestandteilen unserer Schriftzüge zählen.

Für die Erkennung des Verhältnisses von Phenol zu Eisen in den Tintensalzen lassen sich nur allgemeine Richtlinien geben: Ist das Tintensalz unlöslich, wie es meistens zu sein pflegt, so verwendet man einen Überschuß von Phenolverbindung und bestimmt nach der Oxydation im Filtrat den Überschuß; dabei kann man schwer wasserlösliche Substanzen mit Essig-

Digitized by Google

ester (säurefrei) oder Aceton aus dem Tintensalz auswaschen. Ist das Salz löslich — die Mehrzahl aller bisher scheinbar löslicher Tintensalze, z. B. das der Dibromgallussäure, des Brenzcatechins, Pyrogallols, Hämatoxylins befinden sich im kolloidalen Zustand in Lösung und lassen sich, wenn diese nicht zu verdünnt sind, durch kurzes Aufkochen, wenn nötig unter Zugabe eines Elektrolyten, z. B. Natriumsulfat, leicht ausfällen — so verwendet man einen Überschuß von Ferrosulfat. In jedem Falle muß man aber diesem äquivalente Mengen n-Lauge anwenden. Durch Filtrieren und Veraschen des Filters bestimmt man nach erfolgter Oxydation das überschüssige Eisenhydroxyd. Um genaue Werte zu erhalten, empfiehlt es sich, die Oxydationen im CO_2-O_2 Gasgemisch vorzunehmen.[1]) Auf diese Weise haben wir uns über die Zusammensetzung der im präparativen Teil beschriebenen und einiger anderer Tintensalze unterrichtet und lassen hier eine kurze Zusammenstellung folgen.

Ferrisalz von:	Verhältnis von Phenol : Fe	Farbe	Ferrisalz *d*	Verhältnis von Phenol : Fe	Farbe
Salicylsäure	2 : 1	rot	Tribrompyrogallol .	1 : 1	blau
Brenzcatechin . . .	2 : 1	violett	Gallamid	1 : 1	dunkelblau
Protocatechualdehyd .	2 : 1	violett			violett
Protocatechusäure . .	1 : 1	dunkel-violett-blau	Gallanilid	1 : 1	violettblau
			Gallussäure-äthylester	1 : 1	blauviolett
β-Resorcylsäure . . .	1 : 1	rot-gelblich	Gallussäure	1 : 1	dunkelblau violett
Gentisinsäure . . .	1 : 1	violettstichig-rot	Dibromgallussäure .	1 : 1	dunkelblau
Dibrompyrogallol . .	1 : 1	blau	Pyrogallolcarbonsäure	1 : 1	dunkelviolett

Man ersieht daraus, daß für die Existenz des Typus 1 : 1 im allgemeinen drei Hydroxyle nötig sind, von denen nach unseren bisherigen Erfahrungen eins von einer Carboxyl- oder Sulfogruppe geliefert sein kann. Sind dagegen nur zwei Hydroxyle vorhanden, so erhalten wir Verbindungen vom Typus 2 : 1.

[1]) Z. B. wurden bei der Bestimmung der überschüssigen Gallussäure (S. 244) bei Luftoxydation statt des CO_2—O_2-Gasgemisches nur 1,70 g stark brauner Gallussäure erhalten.

Digitized by Google

Andererseits zeigen die Tintensalze beachtenswerte Unterschiede bezüglich ihrer Farbe. Es gibt eine rote Reihe: Ferrisalze der Salicylsäure, β-Resorcylsäure, Gentisinsäure und eine blaue, die alle Ferrisalze der Gallussubstanzen enthält, außerdem die der Protocatechusäure, des Brenzcatechins usw. Der Unterschied ist allein bedingt durch die relative Stellung der Carboxyl- und Hydroxylgruppen. Die rote Gruppe umfaßt die Verbindungen der Salicylsäurereihe: —COOH o-ständig zu —OH.[1]) Allerdings gibt es Übergänge; so ist das Ferrisalz der Gentisinsäure deutlich violettstichig, das der Pyrogallolcarbonsäure rotstichiger als das der Gallussäure, da es beide Typen enthält. Verbindungen, die m-ständige Hydroxyle besitzen, geben überhaupt keine Tintensalze: Resorcin, Phloroglucin oder, wie die symmetrische Dioxybenzoesäure, recht schwach farbige grüne und recht lösliche, jedenfalls keine intensiv farbigen roten bis blauen, schwer löslichen Salze.

Die Frage nach der Molekulargröße unserer Tintensalze läßt sich leider infolge ihrer Unlöslichkeit in allen indifferenten Lösungsmitteln und ihrer Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur vor der Hand nicht entscheiden. Die von uns gebrauchten Namen sollen vorläufig nur den analytischen Ergebnissen Ausdruck verleihen.

In neuerer Zeit hat Reihlen[2]) exakte Konstitutionsformeln für Verbindungen vom Typ der Dibrenzcatechinferrisäure entwickelt, vor allem auf Grund der besonders ausgeprägten Haftfestigkeit eines Moleküls Wasser, die wir bestätigen können. Man müßte dann dem Ferrigallat die Formulierung (I) geben:

$$\text{I.}\quad \left[\begin{matrix} C_6H_2O_3 \\ \cdot \\ COO \end{matrix}\!\!>\!\!Fe.H_2O\right]H.2H_2O \qquad \text{II.}\quad \left[\begin{matrix} C_6H_2O_3 \\ \cdot \\ COO \end{matrix}\!\!>\!\!Fe\right]H.3H_2O\,.$$

Wir glauben aber, daß die Frage nach der Verteilung der Wassermoleküle noch weiterer Stützung bedarf und formulieren, zumal auch die Molekulargröße unserer Salze noch nicht feststeht, vorläufig einfacher gemäß (II).

[1]) Diese Verbindungen scheinen nur in Lösung diesem einfachen Verhältnis von Phenol:Fe zu entsprechen. Die festen Verbindungen dürften sich den von Weinland (a. a. O.) dargestellten komplexen Salzen der Salicylsäure einreihen.

[2]) H. Reihlen u. A. Sapper, An. Ch. 123, 174 (1922); 124, 275 (1922).

Digitized by Google

Die allgemeinen Eigenschaften der reinen Tintensalze lassen sich kurz dahin zusammenfassen: sie sind mit Ausnahme der roten Salze — Ferrisalicylat, Ferrisalz, der β-Resorcylsäure und der Gentisinsäure —, wenn einmal ausgeschieden und trocken, praktisch unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Durch Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak werden sie bei Überschuß unter Farbveränderung gelöst. Durch Mineralsäuren werden sie leicht in ihre Bestandteile zerlegt, ebenso durch Oxalsäure, Kleesalz, Wein-, Milch- und andere Oxysäuren, durch Essigsäure werden sie schwerer angegriffen. Saure Reduktionsmittel zerlegen sie schnell schon in der Kälte unter Reduktion der Ferriform, alkalische in der Kälte langsam und selbst in der Hitze meist nur bei einem großen Überschuß schnell. Durch Oxydationsmittel werden sie schnell verändert. Die meisten Tintensalze sind mikrokrystallin, besitzen keinen Schmelzpunkt, enthalten selbst nach monatelangem Aufbewahren über Phosphorpentoxyd Krystallwasser, von dem meist das letzte Molekül erst beim Erhitzen im Vakuum auf über 100° abgegeben wird. Mit Ferrocyankalium bilden die Tintensalze nach kurzer Zeit Berlinerblau, mit Schwefelwasserstoff sofort Schwefeleisen. Das Ferrigallat enthält exsiccatortrocken $1^1/_2$ Mol H_2O, nimmt an der Luft begierig noch $1^1/_2$ Mol auf und gibt mit Salzsäure klare hellgelbe Lösungen, während unreine Präparate meistens 4 Mol Wasser enthalten und dunkelgelbe HCl-Lösungen geben und von dunkelblauer Farbe sind. Ähnliche, zum Teil viel markantere Unterschiede, geben die Eisensalze anderer Phenolverbindungen, besonders solcher, die leicht in die sekundären Tintensalze übergehen können, z. B. die des Pyrogallols, Brenzcatechins, Catechins.[1])

Die Dreiwertigkeit des Eisens in den Tintensalzen.

Wir haben auch zu entscheiden gesucht, ob in den Tintensalzen das Eisen ausschließlich in der Ferriform vorliegt. Zu diesem Zwecke haben wir uns auf Grund von Vorversuchen der titrimetrischen Methode mittels Stannochlorid und Jod bedient. Hierfür kamen natürlich nur solche Verbindungen in Frage, die selbst kein Jod unter Substitution aufnehmen, so

[1]) Vgl. die Zusammenstellungen S. 246 einerseits u. S. 239 andrerseits.

Digitized by Google

daß Gallussäure und Tannin leider ausscheiden mußten. Die unten aufgeführten Eisensalze wurden erhalten, indem die wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen mit äquivalenten Ferrosulfatlösungen vermischt und die im Sulfat enthaltene Schwefelsäure durch $^n/_1$-Natronlauge gebunden wurde. Hierauf wurden die gebildeten Ferrosalze teils durch Luft, teils mit einem Gasgemisch von 75 Vol.-Proc. CO_2 und 25 Proc. O_2 zu den Tintensalzen oxydiert, das gebildete Ferrisalz durch Salzsäure unter guter Kühlung zersetzt, mit Stannochlorid reduziert und wie üblich titriert.

Eisensalz von:	Phenol : Fe	angew. Menge in Mol	theoret. Proc. Fe^{III} [1])	gef. Proc. Fe^{III}	Dauer	Bemerk.
Dibromgallussäure	1 : 1	$^1/_{200}$	14,67	9,1	10	Minuten
„	1 : 1	$^1/_{200}$	14,67	14,5	21 h	
Tribrompyrogallol	1 : 1	$^1/_{250}$	13,34	10,8	1	mit Luft oxydiert
„	1 : 1	$^1/_{250}$	13,34	12,9	8	
„	1 : 1	$^1/_{250}$	13,34	13,5	20	
Monobromgallussäure	1 : 1	$^1/_{500}$	18,50	18,3	17	
Gallamid	1 : 1	$^1/_{100}$	25,16	25,4	19	
Gallanilid	1 : 1	$^1/_{350}$	18,74	18,6	22	

Wie aus Nr. 1—5 hervorgeht, erfordert die Überführung in die Ferriform erhebliche Zeit, eine Beobachtung, die mit den Oxydationszeiten dieser Verbindungen in der Schüttelente in bestem Einklang steht. Außerdem haben wir durch Reduktion des Ferrigallates auf katalytischem Wege festgestellt, daß nur Ferrieisen vorliegt.

Zu diesem Zwecke haben wir $^1/_{100}$ Mol eines mit 50 Proc. CO_2 und 50 Proc. O_2 erhaltenen Ferrigallates durch Auskochen vom absorbierten Kohlendioxyd befreit, quantitativ in die Schüttelente zurückgegeben, 0,5 g 2,5-proc. Platin-Kieselgur-Katalysator und 1,88 g Gallussäure hinzugegeben, um durch Bildung des löslichen Ferrodigallates die Reduktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, und nach Verdrängen der Luft durch Wasserstoff bei $^1/_4$ Atmosphären Überdruck bis zum Stillstand der Absorption geschüttelt. Nach 10 Stunden waren 114,2 ccm statt 112 ccm (0° und 760 mm Wasserstoff) verbraucht worden.

Diese Versuche im Zusammenhang mit dem S. 242 beschriebenen Oxydationsversuch des Ferromonogallates unter Grenz-

[1]) Berechnet auf wasserfreie Substanz.

Digitized by Google

wertbedingungen und dem weiter unten aufgeführten des Ferrosalzes des Tannins und Tribrompyrogallols legen nach unserer Ansicht zur Genüge dar, daß in den primären Tintensalzen tatsächlich das Eisen ausschließlich in der Ferriform vorliegt.

Tintensalze von Estern der Gallussäure.

Nachdem auf Grund der vorstehend mitgeteilten Ergebnisse die Chemie der Eisentinten in ihren Grundzügen festgelegt war, legten wir uns die Frage vor, wie sich komplizierte Verbindungen, vor allem tannoide Substanzen, bei der Bildung der primären Tintensalze verhalten würden. Da diese Esterderivate der Gallussäure sind, so haben wir erst einige Ferrisalze einfacher Gallussäurederivate nach den besprochenen Methoden dargestellt und vor allem festgestellt, ob auch die Ferrisalze des Gallussäure-äthylesters, des Gallamides und Gallanilides unter dem Einflusse des Sauerstoffs die scheinbar stabilisierte Carboxylgruppe auf- und abzuspalten vermögen. Die gewonnenen, weiter unten zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß selbst diese Verbindungen einen verhältnismäßig hohen CO_2-Grenzwert besitzen, der ungefähr in der Größenordnung der Ferrisalze der Salicyl-, Protocatechu- und Dibromgallussäure liegt. Kein anderes Verhalten war infolgedessen von den Polygalloylverbindungen, wie den Ferrisalzen des Digalloyl-glykols, Trigalloylglycerins, der Pentagalloyl-glucose und des chin. Tannins zu erwarten. Bevor jedoch auf diese Resultate näher eingegangen werde, seien einige Bemerkungen über die Zusammensetzung dieser und ähnlicher Verbindungen gemacht. Digalloylglykol, Trigalloylglycerin, Pentagalloylglucose enthalten ja mehrmals in einem Molekül den Galloylrest. Durch die bisherigen Untersuchungen haben wir gesehen, daß zwei Reihen von Ferriphenolaten existieren, nämlich solche, die auf 1 Mol 1 Atom Eisen — kurz 1:1 genannt — und solche, die auf 2 Mol Phenol 1 Atom Eisen — 2:1 genannt — enthalten. Für die Existenz der ersten Reihe sind im Molekül drei freie Hydroxylgruppen erforderlich. Man sollte deshalb vom Digalloylglykol erwarten, daß es 2 Ferrisalze liefern kann, ein Monoferrisalz und ein Diferrisalz (1:2), ebenso das Trigalloylglycerin 3, Pentagalloylglucose 5 und das chin. Tannin ebenfalls 5, wobei allerdings vorläufig dahingestellt bleibe, ob dieses, da es

Digitized by Google

wahrscheinlich mehrmals Digalloylgruppen enthält, deren jede 5 freie Hydroxyle besitzt, nicht auch noch höhere Eisensalze bilden kann. Wir haben bisher zwecks Vereinfachung unserer Untersuchungen nur die maximalen normalen Eisensalze untersucht, also das Diferrisalz des Digalloylglykols, das Triferrisalz des Trigalloylglycerins, das Pentaferrisalz der Pentagalloyl-β-glucose und das Pentaferritannat, zumal eine Dokumententinte soviel Eisen enthalten soll, daß mindestens bei totaler Neutralisation das Pentaferritannat auftreten sollte.[1]) Diese Eisensalze spalten nun ebenfalls die Estergruppe unter Kohlendioxydabgabe ab. Ihr CO_2-Grenzwert ist eigenartigerweise recht niedrig, für das Pentaferritannat, den einen Hauptbestandteil unserer Schriftzüge, beträgt er ungefähr 6 Vol.-Proc., für die Eisensalze der anderen Polygalloylverbindungen liegt er sogar nur bei 3 Vol.-Proc. Zur Anwendung gelangte nach der Essigestermethode gereinigtes Tannin. Für die Reindarstellung haben wir ebenfalls die Gewinnung unter genügendem Kohlendioxyddruck vorgezogen und uns am Tannineisen überzeugt, daß nur die theoretische Sauerstoffmenge verbraucht wird.

Oxydiert man das gelbliche unlösliche Pentaferrotannat mit einem Gasgemisch von 93 Proc. Sauerstoff und 7 Proc. Kohlendioxyd, so erhält man folgende Werte: Angew. $^1/_{100}$ Mol Tannin, $^1/_{200}$ Mol Ferrosulfat, 50 ccm Wasser, 10 ccm $^n/_1$-Natronlauge. Dauer $15^1/_2$ Stunden. Gesamtgasabsorption 52,9 ccm (18°, 718 mm). Durch Auskochen wurden zurückerhalten 21,6 ccm (18°, 718 mm), sodaß verbleiben 31,3 ccm für die Oxydation, red. = 27,7 statt 28,0 ccm der Theorie.

Eine Weiteroxydation des Ferrisalzes ist also unterblieben. Es sei hier bemerkt, daß bei einem höheren CO_2-Druck durch Auskochen nicht sämtliches Kohlendioxyd zurückerhalten wird. Tannin bindet unter diesen Bedingungen selbst bei langem Schütteln in einer reinen Kohlendioxydatmosphäre, wie wir uns

[1]) Die untere Grenze der Dokumententinten bildet die sogen. „Normaltinte" folgender Zusammenstellung: 23,4 g chin. Tannin, 7,7 g Gallussäure, 30,0 g Eisenvitriol, 10,0 g Gummi arabicum, Salzsäure entsprechend 2,5 g Chlorwasserstoff, in 1 Liter Gesamtflüssigkeit. Nimmt man an, daß sich erst das Ferrigallat bildet, so werden dafür benötigt: 11,39 g Eisenvitriol. Da das Tannin etwa 10 Proc. Wasser enthält, so verbleiben 21,1 g trocknes Tannin, die, auf die nach Karrers Untersuchungen wahrscheinlichste Formel einer Nonagalloylglucose berechnet, zur Bildung eines Pentaferritannates 18,95 g Eisenvitriol erforderten, so daß zusammen theor. 30,34 g Eisenvitriol benötigt würden.

Digitized by Google

experimentell überzeugten, keine Spur Kohlendioxyd. Die Eigenschaften dieser Tintensalze sind dieselben, wie die von denen der Carbonsäuren. Die Verbindungen der Polygalloylverbindungen sind erheblich heller als die der Monogalloylderivate, alle aber sind im reinen Zustand violettstichig, während die oxydierten Ferrisalze meist blau bis dunkelblau erscheinen. Weiter scheint der Wassergehalt der Esterderivate charakteristisch zu sein, indem auf jede Galloylgruppe 2 Mol Wasser kommen.

Ferrosalz von:	angew. Mol	ccm O_2-Verbrauch theoret.	scheinbarer	wahrer	Gesamt-CO_2 ccm	CO_2-Grenzwert Vol.-Proc.	Dauer in Stunden	Endfarbe	Verhältnis
Gallussäure-äthylester	$^1/_{100}$	56	101,1	120,1	25,8	7,8	$22^1/_2$	blau	1:
Gallamid . .	$^1/_{100}$	56	104,4	122,9	29,5	8,7	21	dunkelblau	1:
Gallanilid . .	$^1/_{100}$	56	73,2	nicht bestimmt			18	dunkelblau-violett	1:
Trigalloyl-glycerin . .	$^1/_{500}$	33,6	47,7	54,3	11,2	3,3	$15^1/_2$	„	1:
Pentagalloyl-glucose . .	$^1/_{1000}$	28	51,3	55,0	10,7	2,8	72	blauviolet	1:
Tannin . . .	$^1/_{1000}$	28	60,2	71,5	18,3	5,8	44	blau	1:

Tintensalzbildung in saurem Medium.

Nachdem die Verhältnisse der primären Tintensalzbildung im neutralen Medium weitgehend aufgeklärt erschienen, haben wir den Oxydationsvorgang im nicht voll neutralisierten Medium untersucht:

angew. ccm $^n/_1$-KOH	Sauerstoffverbrauch theor. ccm	wahrer ccm	Gesamt-CO_2 ccm	Gef. Vol.-Proc CO_2	Endfarbe
0	0	120,2	40,2	11,8	braunschwarz
5	14	185,7	69,2	19,0	blauschwarz
10	28	244,3	110,1	27,1	„
15	42	313,1	133,7	32,0	dunkelblau
20	56	325,0	157,8	37,6	„
30	56	283,2	108,1	30,2	dunkelblauviolett

Angew.: je $^1/_{100}$ Mol Gallussäure, $^1/_{100}$ Mol Ferrosulfat. Dauer je 48 Stunden.

Rauminhalt der Apparatur vom Nullpunkt des Eudiometers 471 ccm.

Digitized by Google

Bei der graphischen Darstellung der obigen Werte ergibt es sich, daß die Vol.-Proc. CO_2 annähernd, mit Ausnahme des letzten Wertes, auf einer Geraden liegen.

Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxydabgabe steigen demnach mit fortschreitender Neutralisation, um beim Neutralpunkt ein Maximum zu erreichen, das monogallatoferrisaure Kalium verbraucht dann wieder weniger Sauerstoff und gibt auch scheinbar weniger Kohlendioxyd. Immerhin ist die Oxydation auch im sauren und alkalischen Medium ganz bedeutend. Daß der Träger der blauen Farbe jedoch auch in diesem Falle das Ferrigallat ist, haben wir durch Isolierung des bei Halbneutralisation gewonnenen Salzes bewiesen. Bemerkenswert scheint uns zu sein, daß die Oxydation im sauren Medium ebenfalls unter Kohlendioxydabgabe erfolgt. Womöglich sind auch die Oxydationsprodukte identisch mit denen im neutralen Medium, so daß es für die Beurteilung der sekundären Tintensalze wenig ausmacht, daß der Prozeß der Tintenbildung zumindest anfangs im saurem Medium verläuft.

Verlauf der Kohlendioxydabspaltung.

Eine Frage prinzipieller Natur wäre nun zu klären, nämlich die nach dem Verlaufe der engeren Oxydation. Läßt es sich entscheiden, ob zuerst das Phenolmolekül oxydiert und dann die Carboxylgruppe abgespalten wird (Vorgang I), oder ob das Ferrisalz zuerst Kohlendioxyd abspaltet und dann erst der Weiteroxydation unterliegt (Vorgang II)?

Diese Fragestellung hat vor allem deshalb Bedeutung, weil sie wichtig ist für die Aufklärung der sekundären Tintensalze, die aus den primären durch Oxydation entstehen. Bei manchen Verbindungen, z. B. dem Brenzcatechin und Pyrogallol, verläuft diese Weiteroxydation so leicht, daß die violetten primären Tintensalze nur Zwischenprodukte vorstellen; bei anderen, z. B. der Gallussäure und dem Tannin recht langsam, so daß die Haupttintensalze die primären sind. Kennt man den Angriffspunkt der Weiteroxydation, so wird man nicht nur dies unterschiedliche Verhalten erklären, sondern auch den Kreis, der in Betracht kommenden sekundären Verbindungen erheblich einengen können. Außer den oben erwähnten Reaktionsverläufen könnte man auch den Angriffspunkt der Weiteroxydation in

Digitized by Google

den Phenolhydroxylen suchen. Letztere Annahme ist aber nicht haltbar, da wir feststellten, daß das Ferrotribrompyrogallat bei der Oxydation nur den theoretischen Sauerstoffwert von 56 ccm für ein $^1/_{100}$ Mol benötigt (vgl. die Zusammenstellung weiter unten). Man kann infolgedessen sagen, daß die Hydroxylgruppen infolge ihrer Besetzung durch das Eisen nicht den Angriffspunkt abgeben, der vielmehr in den Wasserstoffatomen vor oder nach Entfernung allfällig vorhandener Carboxylgruppen liegen muß. Verliefe die Oxydation nach I, so kämen für den Angriffspunkt die noch im Molekül vorhandenen Wasserstoffatome in Frage. Die Oxydation könnte sich demnach durch Zugabe eines Wasserstoffaktivators wie feinverteiltes Platin beschleunigen lassen. Andrerseits sollte durch Substitution dieser Wasserstoffatome, z. B. durch Brom überhaupt, keine Weiteroxydation auftreten. Verliefe die Reaktion nach II — eine Annahme, die durch das Verhalten der Oxybenzolcarbonsäuren, leicht durch Abspaltung der Carboxylgruppe in Phenole überzugehen, an Wahrscheinlichkeit gewinnt — so müßte die Oxydation auch bei persubstituierten Verbindungen, wie der Dibromgallussäure ungehindert vor sich gehen, sollte sich nicht durch Wasserstoffaktivatoren beeinflussen lassen, und es sollte sogar bei Abwesenheit von Sauerstoff Kohlendioxyd auftreten. Nun spaltet aber das Ferrisalz der Dibromgallussäure Kohlendioxyd ab. Der einzige Effekt der Anwendung eines Platinkatalysators war der, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Oxydation stark erhöht war, d. h. es wurde nur die Oxydation der Ferro- zur Ferristufe katalysiert, nachher verlief die Sauerstoffaufnahme parallel zu den Versuchen ohne Katalysator.[1])

Diese Tatsachen scheinen für die Annahme des Reaktionsverlaufs nach II zu sprechen, die noch gestützt wird durch die S. 237 erwähnte Beobachtung, daß die Ferrisalze der Carbonsäuren und Ester beim Kochen Kohlendioxyd abgeben. Doch erhielten wir einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf durch folgende Beobachtung.

Auf die wiederholt beschriebene Weise wurde $^1/_{100}$ Mol Ferrogallat in der Ente statt mit Sauerstoff, mit Luft oxydiert. Nach 69 Stunden betrug die Volumenverminderung red. 60,9 ccm, die Gesamtkohlensäure 15,2 ccm. Trotzdem der Versuch also 21 Stunden länger ging als derselbe Versuch

[1]) Diss. Vieli.

Digitized by Google

in Sauerstoff (vgl. S. 239), wurden nur 15,2 ccm CO_2 gefunden, statt 110,2. Da der Grenzwert noch nicht erreicht war, sollte nach einiger Zeit eine Vergrößerung des Gasvolumens zu beobachten sein. Zu demselben Ergebnis kamen wir, als in je einer dicht verschlossenen Flasche, die nach Einfüllung der gelösten Substanzen gerade soviel Luft enthielt, daß die theoretische Sauerstoffmenge von 56 ccm vorhanden war, je $^1/_{100}$ Mol Ferromonogallat und Ferrodisalicylat oxydiert und unter häufigem Schütteln stehen gelassen wurden, und dann im Gasraum und in der Flüssigkeit das Kohlendioxyd bestimmt wurde:

1. Disalicylatoferrisäure. Dauer 366 Tage. Gesamt CO_2: 10,7 ccm (red.), das entspricht einem Zerfall von 2,4 Proc. der angew. Subst.
2. Monogallatoferrisäure. Dauer 30 Tage. Gesamt CO_2: 16,6 ccm (red.), das entspricht einem Zerfall von 7,4 Proc. der angew. Subst.

Diese Versuche zwingen zu dem Schlusse, daß die Oxydation der Ferrisalze zwar gemäß II verläuft, daß die Abspaltung der Carboxylgruppe aber erst in Erscheinung tritt durch freien Sauerstoff, während sie ohne diesen bei gewöhnlicher Temperatur so langsam verläuft, daß sie erst nach langer Zeit meßbar geworden ist. Man kann sich den Reaktionsverlauf nun so vorstellen:

Das Ferrigallat bindet Sauerstoff — manches spricht für eine Peroxydform.[1]) — Das so gebildete, mit Sauerstoff beladene Molekül ist überbelastet und stößt die Carboxylgruppe ab, um dann erst einer Weiteroxydation zu unterliegen. Wir kämen bei dieser Auffassung zu einem einzigen Ausgangspunkt für die sekundären Tintensalze aller Gallussäurederivate, indem wir dieselben sekundären Produkte wie beim Pyrogallol erwarten dürften. Erwähnt sei noch, daß außer Sauerstoff auch noch Wasser zur Weiteroxydation nötig ist.

$^1/_{100}$ Mol Ferrosalz von:	Verhältnis von Ph:Fe	ccm Sauerstoffverbrauch theor.	scheinbar	wahrer	Gesamt-CO_2	Dauer Stunden	Endfarbe
enzcatechin . . .	2 : 1	56	634	?	?	75	grünschwarz
rogallol	1 : 1	56	330	?	?	$43^1/_2$	dunkelbraun
brompyrogallol .	1 : 1	56	80,0	80,0	0	72	blau
ibrompyrogallol	1 : 1	56	56,1	56,1	0	42	„

[1]) So wird z. B. anwesender Äthylalkohol zu Acetaldehyd, mitunter auch Essigsäure oxydiert.

Digitized by Google

Vorstehend seien noch die Oxydationswerte einiger Verbindungen aufgeführt, die keine Carboxylgruppe enthalten und die bereits besprochen wurden.

Über die Fortführung der Versuche, besonders in Hinsicht auf die Altersprodukte und ihre Entstehung, wird demnächst berichtet werden. Erwähnt sei hier nur, daß bei fortgesetzter Oxydation des Ferrigallates unter Entfernung des abgespaltenen Kohlendioxyds nach einiger Zeit die blaue Farbe ganz verschwindet, um einer tiefbraunen Platz zu machen, von derselben Intensität, wie sie das Oxydationsprodukt des Ferripyrogallates aufweist.

Erwähnt sei außerdem das Verhalten des Aluminiumgallates.

$^1/_{160}$ Mol Aluminiumgallat (1 : 1) — bereitet aus wäßrigen Lösungen von Aluminiumsulfat, Gallussäure und $^n/_1$-Natronlauge — wurde in einer dicht verschlossenen Flasche von 660 ccm Fassungsvermögen unter häufigem Umschütteln 67 Tage stehen gelassen. Die abgespaltene CO_2 betrug 26,0 ccm oder es hatten 11,6 Proc. der Gallussäure die Carboxylgruppe verloren.

Also scheint der Zerfall von Gallaten nicht auf das Eisensalz beschränkt zu sein.

Betrachtet man nochmals die mitgeteilten Ergebnisse besonders für die Chemie der Eisengallusschriftzüge, so erhält man, von Nebenreaktionen vorläufig abgesehen, folgendes Bild:

Nach dem Schreiben setzt ein mehr oder minder vollkommener Neutralisationsprozeß ein, unter dessen Einflusse sich als Vorstufe der eigentlichen Tintensalze die hellgrün farbigen, teils löslichen (Ferrodigallat), teils unlöslichen (Ferromonogallat und Ferrotannate) Ferrosalze bilden. Diese Ferrosalze gehen unter der Wirkung des Luftsauerstoffs sofort in die primären blauvioletten Tintensalze der Gallus- und der Gerbsäure über. Das Tintensalz der Gallussäure ist das Ferrimonogallat (Monogallatoferrisäure), das des Tannins wahrscheinlich das Pentaferritannat. Durch weiteren Einfluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff spalten diese Ferriverbindungen die Carboxyl- bzw. die Estergruppe unter CO_2-Abgabe ab und gehen dabei in die sekundären Tintensalze von brauner Farbe über, die mit denen des Pyrogallols identisch sein dürften. Die tiefschwarze Farbe unserer Schriftzüge, die nach 8 Tagen erreicht sein soll, beruht auf einer Mischung der blauvioletten primären mit den

Digitized by Google

braunen sekundären Tintensalzen, bei sehr eisenreichen Tinten kann sie auch durch ausgeschiedenes Eisenhydroxyd bedingt sein. In diesem Falle kommt vielleicht als weiteres Eisensalz der Gallussäure das Ferrisalz der Monogallatoferrisäure in Betracht. Das Ferrigallat bildet sich auch bei nur teilweiser Neutralisation der Ferrosulfat-Schwefelsäure. Von den beiden Tintensalzen: Ferrigallat und Pentaferritannat ist ersteres das intensiver farbige. Ersteres hat einen sehr hohen Grenzwert von ungefähr 37 Vol.-Proc., letzteres dagegen einen recht niedrigen von 5,8 Vol.-Proc. Man sollte deshalb die Verwendung der Gallussäure in der Tinte für überflüssig halten, da ja das Ferrigallat infolge seines hohen Grenzwertes eine verhältnismäßig kurze Lebensdauer haben dürfte. Ihre Verwendung beruht aber darauf, daß sie intensiver farbige Schriftzüge als das Tannin liefert. Dazu dürfte die Gegenwart des Gallates die Lebensdauer der Ferritannate verlängern, da durch den Zerfall des Ferrigallates dauernd Kohlendioxyd geliefert wird, deren Konzentration leicht, da es sich um topochemische Vorgänge handelt, den niederen Grenzwert der Ferritannate erreichen kann. Hierbei dürfte das Gummiarabicum, das eigentlich zum Erreichen einer gewissen Viscosität für den Schreibprozeß zugesetzt wird, eine Rolle spielen, indem es die Tintensalze einigermaßen gegen den Angriff des Luftsauerstoffs schützt und andrerseits die Kohlendioxyddissoziation hindert, so daß der Oxydationsprozeß viel langsamer verlaufen wird. Letzterer Vorteil wird noch dadurch verstärkt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Trocknen der Schriftzüge gewaltig verringert wird und hauptsächlich bei normaler Lagerung der Schriftstücke vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig sein wird. Alle diese Vorgänge wirken dahin zusammen, daß wir von einem Altern der Schriftzüge sprechen können, so daß die schon nach 8 Tagen tiefschwarzen Eisengallusschriftzüge trotz der offensichtlichen Unbeständigkeit ihrer Hauptbestandteile erst nach 20—30 Jahren den dunkelbraunen Platz gemacht haben.

Präparativer Teil.

Da sich die Darstellungsmethoden für die primären Tintensalze weitgehend gleichen, so sei hier, um Wiederholungen zu vermeiden, eine allgemeine Vorschrift gegeben.

Digitized by Google

Zur Anwendung haben reinste Ausgangsmaterialien zu dienen, die benötigten Mengen werden am besten auf der analytischen Wage abgewogen, besonders dann, wenn man sich vor einem Überschuß von Eisen und von schwer löslicher Phenolverbindung bewahren will.

Jene Verbindungen, die gegen Sauerstoff wenig empfindliche Alkalisalze bilden, wie die Salicylsäure, werden mit der zur Neutralisation der Ferrosulfat-Schwefelsäure nötigen Menge $^n/_1$-Alkalilauge unter Zugabe von möglichst wenig Wasser gelöst, quantitativ in die Ente gespült, und in dieser die Luft durch das Kohlendioxyd-Sauerstoff-Gasgemisch verdrängt. Dann wird die in Wasser gelöste berechnete Menge Ferrosulfat hinzugegeben und mehrere Stunden — mitunter einen Tag — bis zum Stillstand der Gasaufnahme bei ungefähr $^1/_4$ Atm. Überdruck geschüttelt.

Die Verbindungen, die bei Gegenwart von Alkali gegen Sauerstoff empfindlich sind, wie Gallussäure, Pyrogallol, Tannin, werden in möglichst wenig Wasser, wenn nötig unter Erwärmen, gelöst oder auch nur suspendiert und in die Ente eingeführt. Nach erfolgter Abkühlung wird die Ferrosulfatlösung hinzugegeben, die Luft durch das Gasgemisch verdrängt und nun die $^n/_1$-Alkalilösung hinzugegeben.

Bei Beginn der Oxydation beobachtet man bei den Verbindungen, die blaue Tintensalze geben, erst eine intensive Rotfärbung, die bei fortschreitender Oxydation bald über rotviolett und violett in die Endfarbe übergeht, wobei sich in vielen Fällen (Gallussäure, Protocatechusäure) das primäre Tintensalz auszuscheiden beginnt, während in anderen (Dibromgallussäure) keine Ausscheidung stattfindet, in wieder anderen (Gallanilid, Tannin) das Tintensalz von Anfang an unlöslich ist. Zahlreiche Salze, wie das der Salicylsäure, geben vor der Ausscheidung stark schäumende Lösungen, worauf bei allfälligen Ablesungen zu achten ist.

Nach beendigter Oxydation wird der Enteninhalt, sofern genügend Eisensalz ausgeschieden wurde, sofort abgesaugt. Zum Filtrieren aller beschriebenen Eisensalze sind Hartfilter zu verwenden, da sonst reichlich Papierfasern an der Substanz haften bleiben. Die Eisensalze werden mit Kohlendioxyd-gesättigtem Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion ausgewaschen, wobei ein Rissigwerden des Niederschlags vermieden werden muß. Jene ganz oder zum größten Teil löslich bleibenden Verbindungen scheiden sich öfters nach langem Stehen in genügender Menge aus. Um Weiteroxydation zu vermeiden, läßt man solche Verbindungen in einer Kohlendioxydatmosphäre stehen. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man sie durch Zugabe von reinem Natriumsulfat ausflockt. Sollte diese Operation ebenfalls nicht zum gewünschten Ziel führen, wie es z. B. beim Ferrisalz der Dibromgallussäure der Fall ist, so muß das Eisensalz durch kurzes Kochen niedergeschlagen werden. Hierbei muß unter Einleiten von Kohlendioxyd aufgekocht und abgekühlt, wegen der Zersetzlichkeit der Ferrisalze der Carbonsäuren beim Kochen darf höchstens fünf Minuten im Sieden gehalten werden. Die auf einem dieser Wege erhaltenen Salze werden sofort in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator über Phosphorpentoxyd gebracht. Sobald die Substanz zu einer bröckligen Masse ausgetrocknet ist, wird sie fein zerrieben und weiter getrocknet und diese

Digitized by Google

Operation mehrmals wiederholt. Nach 10—14 Tagen sind die Eisensalze dann trocken.

Ferrigallat. (*Monogallatoferrisäure, Ferrimonogallat.*) *Formel S. 247.*

a) Im neutralen Medium. Angewandte Substanzmengen: 1,8800 g Gallussäure, gelöst in 30 ccm Wasser, 2,7800 g Ferrosulfat (+ 7 H_2O) gelöst in 20 ccm Wasser und 20 ccm $^n/_1$-Natronlauge, Gasgemisch: 75 Proc. CO_2 und 25 Proc. O_2.

Die Ausbeute beträgt mindestens 2,2 g = 90 Proc. der Berechnung. Violettblaues Pulver, das unter dem Mikroskop deutlich krystallin ist. Es ist nahezu unlöslich in allen Lösungsmitteln, besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr unter Verfärbung. Organische und anorganische Säuren setzen Gallussäure in Freiheit. Verdünnte Salzsäure gibt in der Kälte klare hellgelbe Lösungen zum Unterschied von weiteroxydiertem Salz, das orange bis braune Lösungen gibt. Alkalien lösen es je nach der Menge zu blauen, weinroten und gelbroten Lösungen, die sich bei Gegenwart von Sauerstoff nach einiger Zeit zu verfärben beginnen. Durch starke Alkalilauge und Luft wird es in kurzer Zeit unter Ausscheidung eines gelben Körpers (Galloflavin?) zersetzt. Ammoniak liefert violette Lösungen. Das exsiccatortrockene Salz enthält 1 $^1/_2$ Mol Wasser, das an der Luft weitere 1 $^1/_2$ Mol aufnimmt.

0,1693 g Subst.: 0,05414 g Fe_2O_3. — 0,1706 g Subst. verloren bei 100° und 15 mm Druck 0,0186 g H_2O. — 0,1710 g Subst.: 0,2103 g CO_2, 0,0390 g H_2O.

$C_7H_5O_5Fe + 1\,^1/_2 H_2O$ (249,9)	Ber.	Fe 22,34	H_2O 10,81	C 33,62	H 2,42
	Gef.	„ 22,37	„ 10,90	„ 33,55	„ 2,55.

Fe in entwässerter Subst.: 0,1520 g Subst.: 0,0540 g Fe_2O_3.

$C_7H_3O_5Fe$ (222,9)	Ber. Fe 25,05	Gef. 24,85.

0,2058 g Subst. nahmen in 14 Tagen an der Luft auf: 0,0222 g H_2O.

Berechnet für 1 $^1/_2$ Mol H_2O:	H_2O 10,81	Gef. 10,79.

0,0376 g Subst.: 0,0108 g Fe_2O_3. — 0,2176 g Subst.: 0,2402 g CO_2, 0,0702 g H.

$C_7H_3O_5Fe + 3 H_2O$ (276,9)	Ber.	Fe 20,16	C 30,34	H 3,28
	Gef.	„ 20,09	„ 30,11	„ 3,35.

b) Im halbneutralen Medium. Angewandte Substanzmengen: 1,8800 g Gallussäure, gelöst in 30 ccm Wasser, 2,7800 g Ferrosulfat in 20 ccm Wasser und 10 ccm $^n/_1$-Natronlauge. Gasgemisch: 75 Proc. CO_2 + 25 Proc. H_2O.

Das ausgeschiedene violettblaue Pulver muß tunlichst beschleunigt ausgewaschen werden. Zu diesem Zwecke wird der Niederschlag auf mehrere Filter verteilt oder nur ein Teil ausgewaschen. Wir beobachteten nämlich, daß die durch unvollkommene Neutralisation erhaltenen Produkte besonders leicht weiteroxydiert werden. Der so erhaltene Körper stimmte in seinen Eigenschaften mit denen des oben beschriebenen vollkommen überein.

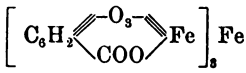
[1]) Für alle Versuche kam $FeSO_4 + 7 H_2O$ zur Anwendung.

Digitized by Google

0,1862 g Subst.: 0,0596 g Fe_2O_3. — 0,1840 g Subst.: 0,2281 g CO_2, 0,0442 g H_2O.

$C_7H_3O_5Fe + 1\,^1/_2\,H_2O$ (249,9)	Ber. Fe 22,34	C 33,62	H 2,42
	Gef. „ 22,38	„ 33,81	„ 2,69

Ferrisalz der Monogallatoferrisäure?



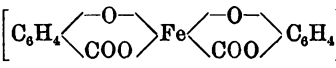
Eine Verbindung obiger Zusammensetzung erhält man aus 1,88 g Gallussäure, gelöst in 10 ccm Wasser, 3,706 g Ferrosulfat, gelöst in 20 ccm Wasser und 26,6 ccm $^n/_1$-NaOH und Oxydieren des Gemisches in der Ente mit einem Gasgemisch von 75 Proc. CO_2 + 25 Proc. O_2. Die nach dem Trocknen erhaltene Verbindung stellt ein blauviolettes Pulver dar, dessen Eigenschaften sich im allgemeinen mit denen des Ferrigallates decken, nur gibt es mit Salicylsäurelösungen sofort stark rot gefärbte Lösungen, Alkali scheidet schon ehe Rotfärbung auftritt Eisenoxyd ab. Ferrocyankali reagiert sofort. Die Verbindung ist äußerst leicht oxydabel. Beim Erwärmen der exsiccatortrocknen Substanz im Trockenschrank auf 85—90° hat sich in kurzer Zeit schön rotes Eisenoxyd gebildet.

0,1132 g Subst.: 0,0386 g Fe_2O_3. — 0,1498 g Subst.: 0,1496 g CO_2 0,0458 g H_2O. — 0,2434 g Subst. verloren in 4 Stunden bei 130° und 15 mm 0,0356 g H_2O.

$C_{21}H_9O_{15}Fe + 12\,H_2O$ (941)

Ber. Fe 23,75	C 26,79	H 3,54	H_2O ($7^1/_2$ Mol)	14,36
Gef. „ 23,84	„ 27,18	„ 3,41	„	14,63.

Ferri-disalicylat (Disalicylato-ferrisäure).



Angewandte Substanzmengen: 2,7620 g Salicylsäure + 20 ccm $^n/_1$-NaOH + 20 ccm Wasser, 2,7800 g Ferrosulfat gelöst in 20 ccm Wasser. Gasgemisch: 10 Proc. CO_2 + 90 Proc. O_2. Da die Substanz merklich wasserlöslich ist, so beträgt die Ausbeute nur gegen 57 Proc. (s. u.) Die erhaltene Verbindung ist von roter Farbe und besteht aus Büscheln feiner Nädelchen.[1]) Sie ist nahezu unlöslich, wenn einmal ausgeschieden, in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser mit blutroter Farbe, spaltet beim Kochen der wäßrigen Lösung langsam Kohlendioxyd ab und wird von 92-proc. Alkohol spurenweise mit hellroter Farbe aufgenommen. Die Disalicylatoferrisäure wird durch Ferrocyankaliumlösung langsam unter Bildung von Berlinerblau zersetzt, durch Alkali erst mit roter, bei weiterem Zusatz mit gelbroter Farbe

[1]) Um die Verbindung, der wir obige Struktur zuschreiben, zu erhalten, muß man den Versuch frühzeitig unterbrechen, sonst verwandelt sie sich in das von Weinland beschriebene mattviolette Disalicylatoferriat der Hexasalicylatotriferribase.

Digitized by Google

zu den Alkalisalzen der Di- bzw. Trisalicylatoferrisäure und durch wäßriges Pyridin mit intensiv blutroter Farbe gelöst. Verdünnte Salzsäure greift sie in der Kälte langsam unter Bildung violetter Lösungen an.

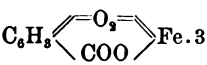
0,1573 g Subst.: 0,0330 g Fe_2O_3. — 0,1762 g Subst.: 0,2832 g CO_2, 0,0618 g H_2O. — 0,1451 g Subst. verloren in 4 Stunden bei 130° und 15 mm 0,0204 g H_2O.

$C_{14}H_9O_6Fe + 3\,H_2O$ (383,0)	Ber. Fe 14,58	C 43,87	H 3,95	H_2O 14,11
	Gef. „ 14,67	„ 43,84	„ 3,93	„ 14,06.

Fe-Best. in wasserfreier Subst.: 0,1247 g Subst.: 0,0303 g Fe_2O_3.

$C_{14}H_9O_6Fe$ (328,9) Ber. Fe 16,98 Gef. 17,00.

Ferrisalz der Protocatechusäure.



Angewandte Mengen: 1,7200 g Protocatechusäure, gelöst in 30 ccm H_2O, 2,7800 g Ferrosulfat in 20 ccm Wasser gelöst und 20 ccm $^n/_1$-Natronlauge. Gasgemisch: 50 Vol. Proc. CO_2 + 50 Proc. O_2. Das Salz fällt erst nach längerem Schütteln aus. Die exsiccatortrockne Substanz stellt ein dunkelblauviolettes, mikrokrystallines Pulver dar, das aus der Luft kein Wasser aufnimmt. Die Eigenschaften entsprechen der des Ferrigallates, nur wird es durch wenig Alkali sofort mit weinroter Farbe gelöst.

0,1688 g Subst.: 0,0522 g Fe_2O_3. — 0,2126 g Subst.: 0,2518 g CO_2, 0,0688 g H_2O. — 0,1329 g Subst. verloren bei 130° und 17 mm 0,0274 g H_2O.

$C_7H_3O_4Fe + 3\,H_2O$ (260,9)	Ber. Fe 21,40	C 32,20	H 3,48	H_2O 20,71
	Gef. „ 21,63	„ 32,30	„ 3,62	„ 20,62.

Eisen(3)salz des Gallamides, $NH_2 . CO . C_6H_2{\equiv}O_3{\equiv}Fe . 2\,^1/_2\,H_2O$.

Angewandte Mengen: 1,9600 g Gallamid gelöst, in 50 ccm Wasser, 2,7800 g Ferrosulfat, gelöst in 20 ccm Wasser, und 20 ccm $^n/_2$-NaOH. Gasgemisch: 50 Proc. CO_2 + 50 Proc. O_2. Die Verbindung stellt ein dunkelblaues kleinkrystallines Pulver dar, dessen Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagenzien dem Eisensalz der Protocatechusäure entspricht.

0,1364 g Subst.: 0,4040 g Fe_2O_3. — 0,2100 g Subst.: 0,2410 g CO_2, 0,0610 g H_2O. — 2640 g Subst.: 12,2 ccm N (16°; 722 mm, 50 Proc. KOH).

$C_7H_4O_4NFe + 2\,^1/_2\,H_2O$	Ber. Fe 20,92	C 31,47	H 3,40	N 5,25
	Gef. „ 20,71	„ 31,31	„ 3,25	„ 5,19.

Eisen(3)salz des Gallanilides, $C_6H_5NH . CO . C_6H_2{\equiv}O_3{\equiv}Fe . 3\,H_2O$.

Angewandte Mengen: 2,81 g Gallanilid, aufgeschlämmt in 30 ccm Wasser, 2,7800 g Ferrosulfat, gelöst in 20 ccm Wasser, und 20 ccm $^n/_1$-NaOH. Gasgemisch: 50 Proc. CO_2 + 50 Proc. O_2. Dunkelviolettes Pulver mit den Eigenschaften des Ferrisalzes der Protocatechusäure.

Digitized by Google

0,2734 g Subst.: 0,0622 g Fe_2O_3. — 0,4106 g Subst.: 14,24 ccm N (19°, 719 mm, 50-proc. KOH). — 0,2040 g Subst. verloren bei 130 und 15 mm 0,0309 g H_2O.

$C_{13}H_8O_4NFe + 3\,H_2O$ (352,2)	Ber. Fe 15,86	N 3,98	H_2O 15,34
	Gef. „ 15,91	„ 3,82	„ 15,19.

Eisen(3)salz des Gallussäure-äthylesters,
$C_2H_5O \cdot CO \cdot C_6H_2 \equiv O_3 \equiv Fe \cdot 2\,H_2O$.

2,43 g Gallussäureäthylester und 2,78 g Ferrosulfat wurden in je 40 ccm Wasser gelöst, die Lösungen in eine Flasche, die gerade das zur Oxydation nötige Luftvolumen enthält, gegeben und nach Zugabe von 20 ccm $^n/_1$-Lauge bei luftdichtem Verschluß 24 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit ist der Flascheninhalt stark schaumig. Er wurde deshalb acht Tage stehen gelassen und filtriert. Das so erhaltene Ferrisalz ist ein feines dunkelblaues Pulver von den Eigenschaften des Ferrisalzes der Protocatechusäure.

0,1222 g Subst.: 0,0342 g Fe_2O_3. — 0,1532 g Subst.: 0,2100 g CO_2, 0,0532 g H_2O. — 0,1365 g Subst. verloren bei 120° und 15 mm in 5 Stunden 0,0174 g H_2O.

$C_9H_7O_5Fe + 2\,H_2O$ (286,9)

Ber. Fe 19,47	C 37,64	H 3,87	H_2O (2 Mol) 12,56
Gef. „ 19,57	„ 37,38	„ 3,89	„ 12,75.

Eisen(3)salz des Tribrompyrogallols, $C_6Br_3 \equiv O_3 \equiv Fe \cdot 2\,H_2O$.

In der Schüttelente wurde eine wäßrige Lösung von 1,8138 g Tribrompyrogallol und 1,3900 g Ferrosulfat nach Zugabe von 10 ccm $^n/_1$-NaOH in einer Sauerstoffatmosphäre 30 Stunden geschüttelt. Es wurden aufgenommen die theoretisch erforderlichen 28 ccm. Das Ferrisalz schied sich erst nach tagelangem Stehen in genügender Menge als feiner indigoblauer Niederschlag ab, der beim Auswaschen auf dem Filter merklich in Lösung geht. Das trockene Salz ist ein dunkelblaues Pulver.[1])

0,1968 g Subst.: 0,0343 g Fe_2O_3. — 0,1898 g Subst.: 0,1112 g CO_2, 0,0156 g H_2O. — 0,1760 g Subst. verloren bei 130° und 18 mm 0,0136 g H_2O

$C_6O_3Br_3Fe + 2\,H_2O$ (451,6)

Ber. Fe 12,36	C 15,95	H 0,89	H_2O (2 Mol) 7,98
Gef. „ 12,19	„ 15,98	„ 0,90	„ 7,75.

Fe-Bestimmung in wassserfreier Subst.: 0,1624 g, 0,0310 g Fe_2O_3.

$C_6O_3Br_3Fe$ (415,6) Ber. Fe 13,43 Gef. 13,35.

Di-ferrisalz des Digalloyl-äthylenglykols.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2 \equiv O_3 \equiv Fe \cdot 2\,H_2O \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2 \equiv O_3 \equiv Fe \cdot 2\,H_2O. \end{array}$$

[1]) Das Salz ist unbeständig, es zersetzt sich unter Braunfärbung.

Digitized by Google

1,186 g Digalloylglykol, gelöst in Aceton, und 1,817 g Ferrosulfat, gelöst in 20 ccm Wasser wurden nach Zugabe von 13 ccm n-NaOH in einer Sauerstoffatmosphäre in der Ente oxydiert. Nach 25 Minuten war der theoretische Sauerstoffwert erreicht. Nun wurde vom ausgeschiedenen dunkelviolettblauen Niederschlag abfiltriert, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein blauviolettes Pulver darstellt.

0,1428 g Subst.: 0,0420 g Fe_2O_3. — 0,1566 g Subst.: 0,2032 g CO_2, 0.0429 g H_2O. — 0,1693 g Subst. verloren bei 90° und 15 mm 0,0227 g H_2O.

$C_{16}H_8O_{10}Fe_2 + 4\,H_2O$ (543,8)

Ber. Fe 20,54	C 35,31	H 2,97	H_2O 13,25
Gef. „ 20,57	„ 35,39	„ 3,06	„ 13,41.

Fe-Bestimmung in wasserfreier Subst.: 0,1466 g, 0,0499 g Fe_2O_3.

$C_{16}H_8O_{10}Fe_2$ (471,7) Ber. Fe 23,68 Gef. 23,81.

Triferrisalz des Trigalloyl-glycerins

(entspr. dem Di-ferrisalz des Digalloylglykols).

Eine Auflösung von 1,096 g Trigalloyl-glycerin und 1,686 g Ferrosulfat in Wasser wurde nach Zugabe von 12 ccm n-NaOH mit einem Gasgemisch, bestehend aus 50 Proc. O_2 und 50 Proc. CO_2, oxydiert. Nach 20 Stunden hatte sich nur wenig Ferrisalz ausgeschieden, so daß das Gemisch eine Woche sich selbst überlassen wurde. Der nach dieser Zeit ausgeschiedene feine blauviolette Schlamm wurde wie üblich aufgearbeitet. Das trockne Salz stellt ein blauviolettes Pulver dar, das von verdünnter Natronlauge mit weinroter Farbe gelöst wird.

0,1899 g Subst.: 0,0558 g Fe_2O_3. — 0,1849 g Subst.: 0,2369 g CO_2, 0,0446 g H_2O. — 0,1570 g Subst. verloren bei 90° und 22 mm 0,0135 g H_2O.

$C_{24}H_{11}O_{15}Fe_3 + 6\,H_2O$ (814,7).

Ber. Fe 20,56	C 35,35	H 2,85	H_2O (4 Mol) 8,85
Gef. „ 20,55	„ 34,95	„ 2,70	„ 8,60.

Fe-Bestimmung in wasserfreier Subst.: 0,1395 g, 0,0448 g Fe_2O_3.

$C_{24}H_{11}O_{15}Fe_3 + 2\,H_2O$ Ber. Fe 22,55 Gef. 22,46.

Beim langsam vor sich gehenden Filtrieren und Auswaschen hatte sich die Substanz, wie der zu niedrige Kohlenstoffwert anzeigt, etwas oxydiert.

Pentaferrisalz der Penta-galloyl-β-glucose.

0,9403 g Pentagalloylglukose, gelöst in 20 ccm Wasser und 1,3900 g Ferrosulfat, gelöst in 20 ccm Wasser, wurden nach Zugabe von 10 ccm $^n/_1$-NaOH mit einem Gasgemisch, bestehend aus 90 Proc. O_2 und 10 Proc. CO_2 oxydiert. Das ausgeschiedene hellblaue Eisensalz wurde, wie angegeben, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Im trocknen Zustande stellt die Verbindung ein hellviolettblaues Pulver dar, das durch Alkali weinrot gefärbt wird.

Digitized by Google

0,2006 g Subst.: 0,0498 g H_2O, 0,2600 g CC_2. — 1930 g Subst.: 0,2517 g CO_2, 0,0503 g H_2O.

$C_{41}H_{37}O_{36}Fe_5 + 10\,H_2O$ (1384,5)	Ber. C 35,54	H 2,69
	Gef. „ 35,35, 35,75	„ 2,78, 2,92.

Penta-ferri-tannat.

1,700 g nach der Essigestermethode gereinigtes chin. Tannin (Geigy) gelöst in 20 ccm Wasser und 1,3900 g Ferrosulfat, gelöst in 25 ccm Wasser wurden nach Zugabe von 10 ccm $^n/_1$-NaOH in der Ente mit einem Gasgemisch aus 93 Proc. O_2 und 7 Proc. CO_2 oxydiert. Der ausgeschiedene hellblauviolette Niederschlag wurde wie oben angegeben filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Das nach dreiwöchigen Trocknen in der berechneten Ausbeute erhaltene Pentaferritannat bildet ein blauviolettes Pulver, das, wie die anderen Tintensalze, keinen Schmelzpunkt besitzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und von Alkali, ohne gelöst zu werden, weinrot gefärbt wird.

0,1827 g Subst.: 0,0342 g Fe_2O_3. — 0,1805 g Subst.: 0,2796 g CO_2, 0,0456 g H_2O. — 0,1917 g Subst. verloren bei 15 mm und 100° 0,0163 g H_2O.

$C_{76}H_{37}O_{46}Fe_5 + 10\,H_2O$ (2144,7)

Ber. Fe 13,02	C 42,53	H 2,68	H_2O 8,40
Gef. „ 13,09	„ 42,25	„ 2,83	„ 8,50.

Fe-Bestimmung in wasserfreier Subst.: 0,1754 g 0,0363 g Fe_2O_3.

$C_{76}H_{37}O_{46}Fe_5$ (1964,5) Ber. Fe 14,21 Gef. 14,44.

Für unser Pentaferritannat ist noch die Auffassung des Tannins als einer Penta-digalloylglucose zugrunde gelegt. Analytisch läßt sich auf diesem Wege keine Entscheidung treffen, doch werden wir in Kürze über die Anwendung der Eisensalze zur Konstitutionsermittlung berichten.

Digitized by Google

Über die Oxydation aliphatischer Amine;

von *Stefan Goldschmidt* und *Viktor Voeth.*

VIII. Mitteilung über Aminoxydation.[1])

(Aus den Chem. Inst. d. Univ. Würzburg und der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

[Eingelaufen am 9. November 1923.]

Die Oxydation primärer und sekundärer aromatischer Amine ist in vielen eingehenden Arbeiten studiert. Ihr Ergebnis kann man dahin zusammenfassen, daß je nach Art des Oxydationsmittels entweder eine Sauerstoff-Anlagerung am Stickstoff erfolgt, die zu Derivaten des Hydroxylamins bzw. der salpetrigen Säure führt, oder es greift eine Dehydrierung am Stickstoff Platz; die dabei entstehenden Radikale (RN< und RRN—) sind dann in den meisten Fällen nur in Form ihrer Polymerisationsprodukte zu fassen.

Recht dürftig ist dagegen unsere Kenntnis über die Oxydationsvorgänge bei aliphatischen Aminen geblieben. Wallach und Claisen[2]) haben zuerst die Oxydation primärer Amine, z. B. des Äthylamins mit Kaliumpermanganat untersucht und dabei Aldehyd und Säure isoliert. Trillat[3]) erhielt bei der katalytischen Oxydation Nitrit, Nitrat und Aldehyde, Coninck und Combe[4]) durch Oxydation des Benzylamins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Benzaldehyd und Kohlendioxyd. Ebenfalls Aldehyde hat Suto[5]) bei der Oxydation primärer Amine mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat isoliert. Auch bei tertiären Aminen ist die Oxydation unter ähnlichen Bedingungen[6]) untersucht worden; sie führt aber nur zur Zerstörung des Moleküls.

Ganz andere stickstoffhaltige Oxydationsprodute, die einer Sauerstoff-Anlagerung ihre Entstehung verdanken, liefert

[1]) VII. Mitteil. B. 55, 3320 (1922). [2]) B. 8, 1237 (1875).
[3]) C. r. 136, 13 (1908). [4]) C. r. 127, 1221 (1898).
[5]) Bio. Z. 71, 169 (1915).
[6]) Wallach u. Claisen, a. a. O.; Coninck u. Combe, C. r. 128, 682 (1899); s. a. Meyer-Jacobson, I, 360.

Digitized by Google

Wasserstoffsuperoxyd und Carosche Säure.[1]) Es sind dies ganz, wie in der aromatischen Reihe, Derivate des Hydroxylamins; so entsteht z. B. aus Benzylamin Benzaldoxim, aus Diäthylamin Diäthylhydroxylamin.

Die Oxydation primärer Amine.

Als primäres Amin haben wir zunächst *Benzylamin* in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Uns schien es hier wie auch bei allen folgenden Versuchen wichtig, im Gegensatz zu früheren Untersuchungen möglichst subtile Oxydationsbedingungen zu wählen, weil sich so allein Aussicht bot, Produkte zu fassen, die mit dem Ausgangsmaterial in nahem Zusammenhang standen. Nach vielfachen Vorversuchen haben wir als besonders geeignet hierzu *Kaliumpermanganat in wäßriger und besonders in acetonischer Lösung*[2]) *bei tiefen Temperaturen* erkannt. Aber ganz gleich, ob man Benzylamin bei Temperaturen von -60^0 oder von 0^0 oxydiert, man kann nach der Aufarbeitung *Benzaldehyd* als einziges Oxydationsprodukt fassen. Allerdings kann Benzaldehyd nicht das Primärprodukt der Oxydation darstellen, denn wir haben festgestellt, daß Benzaldehyd unter analogen Bedingungen glatt in Benzoesäure übergeht. Man muß also annehmen, daß zunächst das *Imin des Aldehyds* entsteht, das — wie ja bekannt ist — bei der Aufarbeitung der Hydrolyse zu Ammoniak und Aldehyd unterliegt. Dem Verlaufe würde dann folgende Formulierung entsprechen (I—IV):

$$\underset{\text{I}}{R{-}CH_2{-}NH_2} \longrightarrow \underset{\text{II}}{R.CH_2N<} \longrightarrow \underset{\text{III}}{R{-}CH{=}NH} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{IV}}{RC{\leqslant}^{H}_{O}} + NH_3 .$$

Wir beabsichtigen, diese Ansicht noch durch weitere Beispiele[3]) zu stützen.

---

[1]) Bamberger, B. 34, 2262 (1901); 35, 703 (1902); Dunstan u. Goulding, P. Ch. S. 15, 124 (1899); Soc. 75, 1004 (1899).

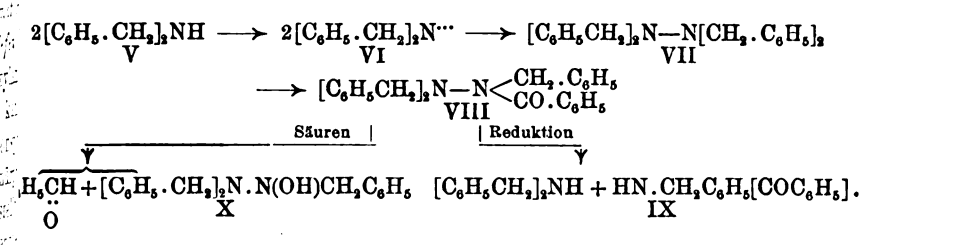
[2]) In saurer Lösung sind aliphatische Amine außerordentlich beständig gegen Permanganat; Vorländer [A. 345, 261 (1906)] hat über das verschiedene Verhalten einzelner Amine gegenüber diesem Medium vergleichende Untersuchungen angestellt.

[3]) Insbesondere hoffen wir, in besser geeigneten Fällen das Imin zu fassen.

Digitized by Google

Die Oxydatiou sekundärer Amine.

Dibenzylamin. Oxydiert man Dibenzylamin mit acetonischer Kaliumpermanganat-Lösung, so bleibt nach dem Abdampfen des Acetons ein schön krystallisierter, durch Schwerlöslichkeit in Äther ausgezeichneter Körper, dem nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Zusammensetzung $C_{28}H_{26}N_2O$ zukommt. Seine Konstitution ergibt sich durch die Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig-Lösung. Er zerfällt dabei in Dibenzylamin und Benzylbenzamid (IX). *Das Oxydationsprodukt ist also Tribenzyl-benzoyl-hydrazin* (VIII). Wir haben diese Formulierung stützen können durch Synthese des neuen Hydrazins aus Tribenzyl-hydrazin und Benzoylbromid. Über den Oxydationsverlauf wird man sich folgendes Bild machen müssen:



Daß dabei wirklich die Stufe des *Tetrabenzyl-hydrazins* (VII) durchlaufen wird, ergibt sich daraus, daß es uns gelungen ist, Tetrabenzyl-hydrazin durch Oxydation in Tribenzyl-benzoyl-hydrazin überzuführen.

Das neue Hydrazin ist ausgezeichnet durch außerordentliche Empfindlichkeit gegenüber Mineralsäuren, bei deren Einwirkung 1 Mol. Benzaldehyd abgespalten wird[1]), während man viel eher eine Aufspaltung in Tribenzyl-hydrazin und Benzoesäure hätte erwarten sollen. Man wird sich die Einwirkung der Salzsäure wohl so vorstellen müssen, daß Hydrolyse in *Benzaldehyd* und *Tribenzyl-oxy-hydrazin* (X) stattfindet. Allerdings ist es uns nicht gelungen, das Tribenzyl-oxy-hydrazin in reinem Zustande[2]) zu fassen. Denn das nach der Hydrolyse verbleibende Chlorhydrat hat auch nach wiederholter Reinigung

[1]) Diese Reaktion hat die Konstitutionsermittlung lange verzögert.

[2]) Über analoge Erfahrungen beim Versuch zur Synthese von Oxyhydrazinen: Wieland, Hydrazine, S. 5.

Digitized by Google

wechselnde Zusammensetzung und besteht zum Teil aus Dibenzylamin-Chlorhydrat. Das daneben durch Zersetzung entstehende Hydrazin ist ein nicht einheitliches Öl, dessen Zusammensetzung ungefähr auf *Tribenzyl-hydrazin* stimmt. Nach langem Stehen schieden sich auch sehr kleine Mengen von Krystallen ab, die sich als Tribenzyl-hydrazin erwiesen.

Dipropylamin: Oxydiert man Dipropylamin unter gleichen Bedingungen wie Dibenzylamin, so erhält man ein hellgelbes Öl, das sich leicht von unverbrauchtem Amin wegen dessen Leichtflüchtigkeit trennen läßt; aber beim Versuche, es zu destillieren, zerfällt es selbst bei sehr kleinen Drucken (0,4 mm) unter weitgehender Zersetzung. Man erhält neben viel harzigen Bestandteilen flüchtige Anteile, die sich durch wiederholte fraktionierte Destillation bei 0,4 mm in 2 Fraktionen zerlegen lassen. Der niedriger siedende Teil besitzt nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Zusammensetzung $C_6H_{13}ON$, die dem *Propyl-propionamid* (XIV) entsprechen würde. Wir haben den exakten Beweis für diese Formel führen können durch die quantitative Verseifung des Amids mit Natronlauge. Sie führt zu äquivalenten Mengen *Propylamin* und *Propionsäure*. Für die höher siedende Fraktion haben wir auf Grund von Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Zusammensetzung $C_6H_{11}ON$ ermittelt, der nur die Konstitution eines *n-Propyliden-propionamids* (XV) entsprechen kann.

Die Zersetzlichkeit des bei der Oxydation entstehenden Öles gegenüber Destillationsversuchen zusammen mit der Isolierung der beiden Spaltstücke legte die Vermutung nahe, daß durch die Oxydation zunächst ein ditertiäres Hydrazin (XII) entsteht. Wir haben daher das Oxydationsprodukt unter substilsten Bedingungen aufgearbeitet und da eine andere Reinigung nicht möglich war, im Verlauf mehrerer Stunden bei einem Druck von 0,4 mm von allen flüchtigen Anteilen befreit. Das so zur Analyse gebrachte Öl hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{24}N_2O_2$, die wir auch durch wiederholte Molekulargewichts-Bestimmung bestätigt haben. Es kann also nur ein *α,β-Dipropionyl-α,β-dipropyl-hydrazin* (XIII) sein. Das neue Hydrazin zeichnet sich außer durch Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur durch leichte Abspaltung von *Propionaldehyd* aus, dessen penetranter Geruch schon beim Stehen, rascher beim Kochen

Digitized by Google

mit Alkali auffällt. Diese Eigenschaft macht es auch verständlich, daß sich stets unter flüchtigen Anteilen der Darstellung Propionaldehyd findet.

Der Reaktionsmechanismus bei der Entstehung des neuen Hydrazins wird sich dann analog wie beim Dibenzylamin in folgender Weise abspielen:

$$\underset{\text{XI}}{2[C_3H_7]_2N{-}H} \longrightarrow \underset{\text{XII}}{[C_3H_7)_2N{-}N[C_3H_7]_2} \longrightarrow \underset{\text{XIII}}{\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_2H_5CO \end{matrix}\!>\!N{-}N\!<\!\begin{matrix} C_3H_7 \\ COC_2H_5 \end{matrix}}$$

Destillation

$$C_3H_7.NH(CO.CH_2.\overbrace{CH_3}) + \overbrace{CH_3CH_2CO.N{=}CH{-}CH_2CH_3}.$$
$$\text{XIV} \qquad\qquad \text{XV}$$

Die Zersetzlichkeit bei der Destillation kann man erklären, wenn man annimmt, daß zunächst Dissoziation in Radikale stattfindet, die sich aber nach der Wielandschen Regel sofort unter Hydrierung (XIV) und Dehydrierung (XV) zersetzen.

Piperidin. Um zu sehen, ob die Einwirkung eines Oxydationsmittels auch bei cyclischen aliphatischen Aminen in ähnlicher Weise erfolgt, haben wir noch die Oxydation von Piperidin mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung[1]) untersucht. Es zeichnet sich dabei gegenüber dem Dibenzylamin und Dipropylamin durch außerordentlich schnelle Umsetzung aus. Wir erhielten wie beim Dipropylamin nach der Entfernung flüchtiger Bestandteile ein sehr zersetzliches hellgelbes Öl, bei dem wir ebenfalls auf weitere Reinigung verzichten mußten. Es besitzt nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel $C_{10}H_{18}ON_2$ und kann also in Analogie zu den erwähnten Aminen nur ein *Oxo-N-N-Di-piperidyl* (XVI) sein. Hierfür sprechen auch wiederum die Zersetzungsprodukte bei der Hochvakuum-Destillation. Es sind dies neben sehr viel harzigen Rückständen flüchtige Bestandteile, aus denen wir durch wiederholte Destillation zwei Fraktionen isolierten.

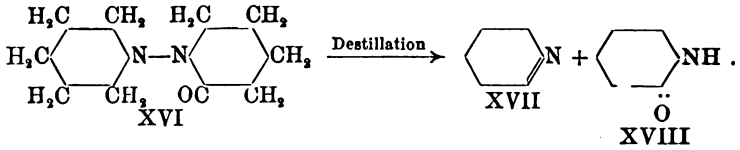
Der niedrig siedende Anteil, von dem nur sehr kleine Mengen zu erhalten waren, hat die Eigenschaften des *Tetrahydropyridins*[2]) (XVII).

Die höher siedende Fraktion besitzt nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel C_5H_9NO und kann

[1]) In wäßriger Lösung ergaben analoge Versuche keine Resultate.
[2]) Wolffenstein, B. 25, 2782 (1892).

Digitized by Google

nur *α-Piperidon* (XVIII) sein; allerdings haben wir wegen der kleinen uns zugänglichen Menge die Reinigung nicht bis zur Krystallisation durchführen können.



XVI XVII XVIII

Die Spaltung bei der Destillation würde also dann ebenso wie die Bildung ganz analog wie beim Oxydationsprodukt des Dipropylamins verlaufen.

Als wesentliches *Ergebnis* der vorliegenden Untersuchung kann man betrachten, daß der Nachweis erbracht ist, daß die Wirkung des Oxydationsmittels bei aliphatischen Aminen, besonders bei den sekundären, *in einer Dehydrierung* am Stickstoff bestehen kann. *Ihre Oxydation erfolgt also qualitativ gleichartig* wie bei *aromatischen Aminen.* Allerdings läßt sich bei den sekundären Aminen die Stufe des ditertiären Hydrazins nicht festhalten, sondern unterliegt der weiteren Oxydation, die je nach Ausgangsmaterial bei der Einführung von einer oder zwei Carbonylgruppen haltmacht. Merkwürdig ist besonders die Lockerheit der N—N-Bindung in den Oxydationsprodukten, die sich in einer völligen Destruktion des Moleküls auch bei der Hochvakuumdestillation äußert.

Für die Durchführung der Untersuchung standen uns teilweise Mittel der *Japan-Stiftung* zur Verfügung, der wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank sagen.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation von Benzylamin.

a) 10,7 g Benzylamin wurden, in 200 ccm Wasser gelöst, unter guter Eiskühlung bei ständigem Rühren innerhalb 3 Stdn. tropfenweise mit 200 ccm einer 5,3-proc. Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der ausgeschiedene Braunstein in schwefliger Säure gelöst und 5 ccm Schwefelsäure zugesetzt. Die dabei ausgeschiedene Bisulfitverbindung wurde abgesaugt, mit Wasser aufgeschlämmt und mit Sodalösung zersetzt. Das abgeschiedene Öl wurde mit

Digitized by Google

Wasserdampf übergetrieben und wie üblich isoliert; es waren 4,5 g Benzaldehyd, zu denen noch 1,9 g aus dem Filtrat der Bisulfitverbindung kamen. Nachweis als Phenylhydrazon (Schmelzp. 156° wie Mischprobe). Aus den Lösungen gewann man 1 g Benzoesäure (Schmelzp. 121°).

b) Derselbe Versuch wurde unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure in Aceton innerhalb 6 Stdn. ausgeführt. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung hinterließ, im Vakuum eingedampft, etwa 70 Proc. Benzaldehyd. Benzoesäure war nicht nachzuweisen.

Oxydation von Dibenzylamin zu Tribenzyl-benzoylhydrazin.

Zu 5 g Dibenzylamin in wenig — mit $KMnO_4$ stabilisiertem und getrocknetem — Aceton gelöst, läßt man unter guter Eiskühlung und ständigem Rühren innerhalb 12 Stdn. eine Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in Aceton zutropfen, so daß stets ein möglichst kleiner Überschuß von unverbrauchtem Permanganat vorhanden ist. Verarbeitung wie oben (b). Der schwach nach Benzaldehyd riechende Rückstand bleibt manchmal ölig, manchmal ist er bereits zu Krystallen erstarrt. Man verreibt ihn mit Äther und saugt die öfter erst allmählich sich abscheidenden voluminösen Krystalle nach einigem Stehen ab. Die weißen, federförmigen Nadeln werden zur Analyse in heißem Benzol gelöst und vorsichtig bis zur Trübung mit warmem Ligroin versetzt. Sie sind dann rein und schmelzen bei 181° (unkorr.). Aus der Mutterlauge scheidet sich nach mehrtägigem Stehen noch eine weitere Portion des Hydrazins aus (Ausbeute 2,4 g).

Die aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Mutterlaugen lieferten bei einer gleichartigen Nachoxydation noch weitere Ausbeute von Hydrazin, aber stark durch Benzaldehyd verunreinigt. Die Bildung des Hydrazins blieb aus unaufgeklärten Gründen bei 14 Oxydationen zweimal aus.

Das Hydrazin löst sich leicht in Aceton und Benzol; es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin, durch kalte Natronlauge wird es nicht angegriffen, jedoch bewirken selbst verdünnte Mineralsäuren allmählich in der Kälte, augenblicklich beim Erhitzen Lösung unter weitgehender Spaltung und Bildung von Benzaldehyd.

0,2723 g Subst.: 0,8255 g CO_2, 0,1587 g H_2O. — 0,2832 g Subst.: 17,4 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{28}H_{26}N_2O$	Ber. C 82,8	H 6,4	N 6,9
	Gef. „ 82,7	„ 6,52	„ 7,00.

Digitized by Google

Mol.-Gew.-Bestimmung (ebullioskop.) 0,2523 g Subst.: 17,54 g Benzol, $\Delta = 0{,}176^0$.

Mol.-Gew. Ber. 406 Gef. 403.

Reduktion des Tribenzyl-benzoylhydrazins.

Um eine Zersetzung des Hydrazins durch kochenden Eisessig zu vermeiden, wurde 1 g schnell in kochendem Eisessig gelöst und auf einmal 5 g Zinkstaub zugefügt. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde abfiltriert, das Filtrat mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und ausgeäthert; nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben mit Öl durchsetzte Krystalle, die mit Ligroin verrieben und abgesaugt wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren durch Lösen in wenig siedendem Benzol und vorsichtigen Zusatz von Ligroin (70—90°) schmolzen sie bei 106°. Mit Benzyl-benzamid[1]) gemischt, blieb der Schmelzpunkt unverändert.

3,402 mg Subst.: 9,895 mg CO_2, 1,96 mg H_2O. — 3,630 mg Subst. 0,205 ccm N (17°, 733 mm).

$C_{14}H_{13}NO$ Ber. C 79,6 H 6,2 N 6,6
Gef. „ 79,35 „ 6,44 „ 6,41.

Die Mutterlauge hinterließ nach dem Verdampfen des Ligroins ein basisch reagierendes Öl, das etwas nach Benzaldehyd roch; mit Salzsäure gab es ein Chlorhydrat, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure bei 254° schmolz (Mischschmelzpunkt mit Dibenzylaminchlorhydrat unverändert).

Zersetzung des Hydrazins durch Salzsäure.

1 g Tribenzyl-benzoyl-hydrazin wurde in 20 ccm 10-proc. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und bis auf $^1/_4$ des Volumens abdestilliert. Das mit Öltröpfchen durchsetzte Destillat wurde mit Natriumacetat versetzt und eine essigsaure Lösung von Phenylhydrazin zugefügt. Nach einigem Stehen schieden sich 0,52 g Benzalphenylhydrazon aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 156° schmolzen (Mischschmelzp. 156°).

Der Destillationsrückstand hinterließ bei weiterem Einengen und Erkalten 1 g eines weißen Chlorhydrats, das unscharf zwischen 220 und 240° schmolz; Umkrystallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht. Analysen ergaben schwankende Werte.

1 g dieses Chlorhydrats wurde in Wasser aufgenommen, mit Sodalösung alkalisch gemacht und die Lösung ausgeäthert. Der Äther hinter-

[1]) Beckmann, B. 23, 9334 (1890).

Digitized by Google

ließ beim Abdampfen im Vakuum ein farbloses Öl, das bei 2 mm destilliert wurde. Bei 40° begann es unter Braunfärbung und Zersetzung aufzuschäumen, bei 121—137° ging ein Öl über, aus dessen höchstsiedenden Teilen sich eine sehr kleine Menge Krystalle abschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Ligroin bei 128° schmolzen; der Mischschmelzpunkt mit *Benzamid* gab keine Depression. Das Öl wurde mit Salzsäure in ein Chlorhydrat verwandelt, das bei 254° schmolz und beim Mischen mit *Dibenzylamin-chlorhydrat* seinen Schmelzpunkt nicht änderte.

Ohne Destillation, mehrere Wochen sich selbst überlassen, setzt das Öl eine geringe Menge von Krystallen ab, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als Tribenzyl-hydrazin erwiesen (Mischschmp.)

Synthese von α,α,β-Tribenzyl-β-Benzoylhydrazin.

a) *aus Tribenzylhydrazin*: 5 g Tribenzylhydrazin-chlorhydrat wurden in 50 ccm trocknem Benzol gelöst, 2 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 2,5 g Benzoylbromid zugegeben. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde das Benzol abgedampft, das Tribenzylhydrazinsalz durch Äther gelöst, und der ungelöste Rückstand (0,9 g) zweimal aus Benzol–Ligroin umkrystallisiert; er schmolz dann bei 181°; der Mischschmelzpunkt mit dem durch Oxydation erhaltenen Tribenzyl-benzoylhydrazin blieb unverändert.

b) *durch Oxydation von Tetrabenzylhydrazin*: 1 g Tetrabenzylhydrazin wurde im Verlauf einer Stunde mit 0,5 g Kaliumpermanganat wie oben beim Dibenzylamin versetzt.

Nach dem Abdampfen des Acetons wurde der nach Benzaldehyd riechende Rückstand mit Äther verrieben. Das ungelöst Bleibende (0,2 g) schmolz, wie oben umkrystallisiert, bei 181°; Mischschmelzpunkt ebenso.

Oxydation von Dipropylamin.

α,β-Dipropyl-α,β-Dipropionylhydrazin.

Zu 10 g Dipropylamin läßt man bei 0° unter ständigem Turbinieren eine Acetonlösung von 25 g Permanganat innerhalb 14 Stunden zutropfen. Das Permanganat wird zuerst sehr langsam, später etwas rascher verbraucht.[1]) Dann leitet man $^1/_2$ Std. trockne Kohlensäure ein und filtriert vom Braunstein ab. Das Aceton wird im Vakuum abdestilliert, wobei etwas

[1]) Zweckmäßig arbeitet man in einem Gefäß, das schon einen Braunsteinbelag an den Wänden hat.

Digitized by Google

Propionaldehyd mit übergeht. Den Rückstand nimmt man in Äther auf, trocknet 1 Stunde mit frisch geglühtem Natriumsulfat, verdampft den Äther im Vakuum und befreit schließlich unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei 0,4 mm von flüchtigen Bestandteilen.

Diese werden in einer Vorlage, die mit Äther-Kohlensäure gekühlt ist, kondensiert. In dieser befand sich nach dem Öffnen etwas Propionaldehyd, der mit essigsaurem Nitrophenylhydrazin eine Ausscheidung gab. (Die Menge war wegen der schlechten Krystallisationsfähigkeit des Hydrazons zu gering zur genauen Identifizierung.)

Das im Kolben zurückbleibende Hydrazin ist ein hellgelbes Öl, das bei längerem Stehen braun wird; es besitzt einen schwach aromatischen, etwas an Menthol erinnernden Geruch. Bei 40° bereits beginnt es sich durch angehende Zersetzung braun zu färben; in allen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Mit Alkali tritt schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen Geruch nach Propionaldehyd auf; Wasser wirkt bei längerem Stehen ähnlich.

0,1502 g Subst.[1]): 0,3454 g CO_2; 0,1450 g H_2O. — 0,4510 g Subst.: 47,2 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{12}H_{24}N_2O_2$	Ber. C 63,1	H 10,5	N 12,4
	Gef. „ 62,76[2])	„ 10,8	„ 12,25.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.): I. 0,1428 g Subst.: 13,04 g Benzol, $\Delta = 0{,}284°$. — II. 0,2448 g Subst.: 14,80 g Benzol, $\Delta = 0{,}368°$.

MG. Ber. 228 Gef. I. 194 II. 225.

Propylpropionamid und Propyliden-propionamid.

Das wie oben dargestellte Öl wurde bei 0,4 mm fraktioniert. Zwischen Destillationsvorrichtung und Pumpe war eine mit Äther–Kohlensäure gekühlte Vorlage geschaltet. Man erhielt 2 Fraktionen: I. 50—75° (Hauptteil 64—67°), II. 75—105° (Hauptteil 85—90°). Im Kolben verblieb ein zäher Rückstand, der zu einer glasigen Masse erstarrte. Durch wiederholte Fraktionierung bei 0,4 mm erhielt man schließlich 2 Fraktionen, von denen die eine (I.) bei 64—65°, die andere (II.) bei 87° überging.

Fraktion I. Propylpropionamid: Das unangenehm acetamidartig riechende Öl ist schwach gelb und in allen Lösungs-

[1]) Die Analysen wurden sofort nach der Herstellung ausgeführt.

[2]) Die Kohlenstoffbestimmung gab nur richtige Werte, wenn nachträglich mehrere Stunden feuchter Sauerstoff bis zur Gewichtskonstanz übergeleitet wurde.

Digitized by Google

mitteln leicht löslich; es destilliert im Hochvakuum ohne Zersetzung; bei langem Stehen färbt es sich allmählich bräunlich.

0,3103 g Subst.: 0,7134 g CO_2, 0,3190 g H_2O. — 0,2652 g Subst.: 28,5 ccm N (17°, 739 mm).

$C_6H_{13}ON$	Ber.	C 62,6	H 11,3	N 12,2
	Gef.	„ 62,72	„ 11,51	„ 12,3.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.): 0,1109 g Subst.: 11,10 g Benzol, $\Delta = 0{,}399°$.

MG. Ber. 115 Gef. 125.

Quantitative Verseifung des Propylpropionamids: Das wasserdampfflüchtige Amid läßt sich nur durch langes Kochen mit Lauge völlig verseifen. Ein 50 ccm-Kölbchen ist, am besten durch Schliff, mit einem kleinen Rückflußkühler verbunden. Auf dem Kühler befindet sich ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter führt, während in der andern ein Reitmairscher Kugelaufsatz sich befindet, der mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. Dieser mündet in eine mit überschüssiger $^n/_{10}$-Salzsäure gefüllte Freseniussche Vorlage; das Kölbchen wird mit einer gewogenen Menge Substanz (0,2—0,3 g) und dem fünffachen Gewicht 40-proc. Natronlauge beschickt und 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann gibt man durch den Tropftrichter 25 ccm destilliertes Wasser zu. Den Rückflußkühler heizt man jetzt mit Dampf und destilliert allmählich 25 ccm der Flüssigkeit ab. Die unverbrauchte Salzsäure wird mit Natronlauge zurücktitriert. Nun läßt man durch den Tropftrichter einen Überschuß von 86-proc. Phosphorsäure einlaufen, beschickt die Vorlage mit Wasser und destilliert möglichst viel Flüssigkeit ab, indem man das Verdampfte jeweils durch erneute Wasserzugabe ersetzt. Nach einigen Stunden wird unterbrochen und die Propionsäure mit chlorfreier Natronlauge titriert.

0,4234 g Subst. verbr. 36,4 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure, 37,1 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_3H_7NH_2$ und $C_2H_5CO_2H$ Ber. 36,82 ccm.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Amin auf Chlorhydrat (Schmelzp. 157°), die Propionsäure auf Silberpropionat verarbeitet.

Fraktion II. Propyliden-propionamid: Das fast geruchlose, schwach grünlichgelbe, dicke Öl entsteht in viel kleinerer Menge als das Propylpropionamid.

0,2828 g Subst.: 0,6570 g CO_2, 0,2478 g H_2O. — 0,2420 g Subst.: 25,8 ccm N (17°, 749 mm).

$C_6H_{11}ON$	Ber.	C 63,7	H 9,7	N 12,4
	Gef.	„ 63,4	„ 9,80	„ 12,37

Die vereinigten Rückstände der Oxydation liefern bei nochmaliger Oxydation mit Kaliumpermanganat noch eine weitere Ausbeute an Hydrazin. Der Rückstand enthielt etwas Propionsäure, die wohl durch Oxydation von Propionaldehyd entstanden ist.

Digitized by Google

Oxydation von Piperidin.

α-Oxo-N-N-Dipiperidyl. 15 g frisch destilliertes wasserfreies Piperidin wurden wie Dipropylamin innerhalb 3 Stdn. mit 27 g Kaliumpermanganat in Aceton versetzt; dann blieb die Farbe einige Zeit bestehen. Aus der schließlich entfärbten, vom Braunstein abfiltrierten hellgelben Lösung wird im Vakuum — Capillare mit P_2O_5-Rohr verbunden — das Aceton abdestilliert, der Rückstand wird mit Äther aufgenommen und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Absaugen des Äthers zurückbleibende Öl (etwa 8 g) wird bei 0,4 mm wie oben von flüchtigen Bestandteilen getrennt. Man erhält so nach 4—5 stündigem Trocknen im Hochvakuum das Hydrazin als gelb bis gelbrotes Öl, das einen deutlichen Geruch nach Tetrahydropyridin[1]) aufweist.

Es ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, außer in Ligroin. Bei längerem Stehen vertieft sich die Farbe und besonders der charakteristische Geruch nach Tetrahydropyridin. In kalter verdünnter Natronlauge ist es unlöslich, in heißer verfärbt es sich unter Zersetzung und Verstärkung des Tetrahydropyridingeruchs. In verdünnter Salzsäure ist es unlöslich, in der Hitze tritt Zersetzung und unangenehmer leimartiger Geruch auf. In Eisessig löst es sich mit braunroter Farbe, die sich beim Erwärmen stark vertieft. Die Analysen wurden nach mehrstündigem Trocknen und mit verschiedenen Präparaten vorgenommen.

0,1616 g Subst.: 0,3892 g CO_2, 0,1391 g H_2O. — 0,1335 g Subst.: 0,3233 g CO_2, 0,1236 g H_2O. — 0,1697 g Subst.: 21,65 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{10}H_{18}ON_2$	Ber.	C 65,9		H 9,9		N 15,4
	Gef.	„ 65,7	66,07	„ 9,63	10,35	„ 14,96.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.): I. 0,4299 g Subst.: 25,29 g Benzol, $\Delta = 0{,}439°$. — II. 0,1919 g Subst.: 11,98 g Benzol, $\Delta = 0{,}433°$.

MG.	Ber. 182	Gef. 193	185.

Destillation. Die auf 0,4 mm evakuierte Destillationsvorrichtung wurde sofort in ein schon auf 80° vorgewärmtes Ölbad getaucht; eventuell leicht flüchtige Anteile wurden in einer durch Äther–Kohlensäure gekühlten Waschflasche aufgefangen. Das Öl wurde schnell durch Zersetzung rot, bei 60—80° ging ein farbloses, zähes Öl (I.) über, dann destillierte bei etwa 110° noch ein gelbliches Öl über, dessen Menge aber zur Weiterverarbeitung zu gering war. Im Kolben verblieb ein glasig erstarrender Rückstand.

[1]) Wolffenstein, B. 25, 2782 (1892).

Digitized by Google

Nach zweimaliger Fraktionierung erhielt man aus I ein zwischen 64 und 65° (0,4 mm) übergehendes Öl von lauchartigem Geruch.

0,1876 g Subst.: 0,4146 g CO_2, 0,1517 g H_2O. — 0,1786 g Subst.: 21,5 ccm N (17°, 756 mm).

C_5H_9ON	Ber. C 60,6	H 9,1	N 14,1
	Gef. „ 60,29	„ 9,05	„ 14,1.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskop.): 0,0555 g Subst.: 12,98 g Benzol, $\Delta = 0{,}168°$ 0,0799 g Subst.: $\Delta = 0{,}272°$.

MG.	Ber. 99	Gef. 127 113.

Eine langsam ausgeführte Destillation unter gleichen Bedingungen hatte qualitativ das gleiche Ergebnis, der in der durch Äther–Kohlensäure gekühlten Vorlage kondensierte leichtflüchtige Teil wurde bei 15 mm nochmals fraktioniert. Man erhielt dann zwischen 30 und 50°[1]) eine geringe Menge einer stark nach Tetrahydropyridin riechenden Flüssigkeit. Diese wurde zur Identifizierung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und im Vakuum zur Trockne verdampft. Das Salz wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit Äther ausgefällt. Die weißen Nadeln schmolzen bei 229°, nachdem bei 220° beginnende Zersetzung eingetreten war. Tetrahydropyridin-chlorhydrat: Schmelzp. 230°; es zersetzt sich auch einige Grade unterhalb seines Schmelzpunktes.

Über Tetrahydro-indazole;

von *K. v. Auwers*, *W. Buschmann* und *R. Heidenreich.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 14. November 1923.)

Untersuchungen über die *Struktur-* und *Isomerieverhältnisse* der *Pyrazole* und *Indazole*, die seit längerer Zeit im *Marburger* Chemischen Institut im Gang sind[2]), machten es wünschenswert, Körper näher kennen zu lernen, die mit den Indazolen den bicyclischen Bau gemeinsam haben, bei denen jedoch der stickstofffreie Ring keinen aromatischen Charakter besitzt. Derartige Verbindungen liegen in den *Pyrazolbasen* vor, die Wallach[3])

[1]) Das Tetrahydro-pyridin zeichnet sich durch inkonstanten Siedepunkt aus (Wolffenstein, a. a. O.).

[2]) Vgl. **52**, 1330 (1919); **53**, 1179, 1211 (1920); **54**, 1738 (1921); **55**, 1112, 1139, 3880 (1922).

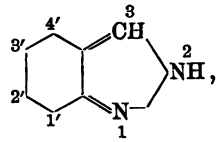
[3]) A. **329**, 109 (1903).

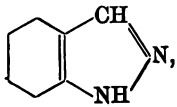
Digitized by Google

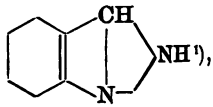
in größerer Zahl aus den *Oxymethylenderivaten hydroaromatischer Ketone* mit *Semicarbazid* oder *Hydrazin* dargestellt, aber nur flüchtig untersucht hat. Im Einverständnis mit Herrn Wallach haben wir diese Substanzen einem näheren Studium unterzogen, und zwar in erster Linie die Abkömmlinge des *Cyclohexanons* und einiger seiner Homologen.

Zwischen den verschiedenen Formeln, die für diese Körper möglich sind, hat Wallach keine bestimmte Wahl getroffen. Es sei vorweg bemerkt, daß nach den Beobachtungen von den 3 Symbolen, die für die einfachste dieser Verbindungen in Betracht kommen:

I. II. III.







die erste als der beste Ausdruck für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substanz erscheint, und das gleiche für ihre Homologen gilt. Diese Formeln sollen daher von vornherein benutzt werden.

Für die *Nomenklatur* dieser Körpergruppe bestehen gewisse Schwierigkeiten. Soll der Name der an sich selbstverständlichen Forderung genügen, daß man aus ihm die Struktur der Verbindung klar erkennen kann, so empfiehlt es sich, diese Substanzen als *hydrierte Benzo-pyrazole* aufzufassen und die Wasserstoffatome des Sechsrings etwa wie bei I zu beziffern.

Dann wäre nach der bekannten, für Pyrazole geltenden Bezifferungsvorschrift die Substanz I als *3,4-[1',2',3',4'-Tetrahydrobenzo]-pyrazol* zu bezeichnen, das Isomere II aber als *4,5-[1',2',3',4'-Tetrahydrobenzo]-pyrazol*. Der Kürze halber wird man diese Substanzen für gewöhnlich als *Tetrahydro-indazole* bezeichnen dürfen und dabei die für Indazole geltende Bezifferung anwenden. Ein gemäß I in 1' methyliertes Derivat könnte danach *7-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol* genannt werden. Daß dieser Name auch für das Isomere gemäß II zutrifft, ist insofern kein Schaden, als bekanntlich im allgemeinen bei Pyrazolen mit unsubstituierter Imidogruppe eine sichere Entscheidung zwischen derartigen Isomeren vorläufig nicht möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wird über das *einfachste Tetrahydro-indazol*[2]) und sein *7-Methyl-derivat*[3]) berichtet. Dabei

[1]) Die Wasserstoffatome des hydrierten Sechsrings sind der Einfachheit halber fortgelassen worden.

[2]) Von Herrn Buschmann bearbeitet.

[3]) Von Herrn Heidenreich bearbeitet.

Digitized by Google

sollen zunächst nur die tatsächlichen Verhältnisse geschildert werden; auf die sich aus ihnen ergebenden Schlußfolgerungen theoretischer Natur wird im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen später einzugehen sein.

Die Ausgangsmaterialien.

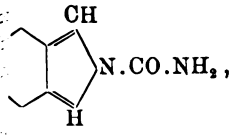
Das bereits von Wallach beschriebene *einfachste Tetrahydro-indazol* läßt sich entweder unmittelbar aus dem 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) und Hydrazin gewinnen oder durch Verseifung des Hydroindazol-carbonamids, das sich bei der Einwirkung von Semicarbazid auf jene Oxymethylenverbindung bildet. Der zweite Weg ist zwar länger, führt aber nach Wallach leichter zu reinen Präparaten. Wir haben ihn daher sowohl für die Darstellung dieser Substanz wie für die Gewinnung ihrer Homologen in der Regel benutzt.

Für die Bereitung des *7-Methyl-tetrahydro-indazols* ging man vom *1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(2)*[1]) aus, das man aus dem zugrunde liegenden Keton und Ameisensäure-äthyl- oder -amylester nach dem Claisenschen Verfahren gewinnt. Trotz verschiedener Abänderungen der Arbeitsweise gelang es nicht, die Ausbeute über 60—70 Proc. der angewandten Menge des Ketons zu erhöhen, da bei der komplizierten Reaktion nicht nur neben anderen Produkten *Methyl-cyclohexanol* — entsprechend der von Claisen[2]) für die analoge Umsetzung des Camphers aufgestellten Gleichung — entsteht, sondern auch ein Teil des Ketons zurückgebildet wird.[3])

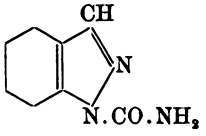
Produkte der Einwirkung von Semicarbazid auf die Oxymethylenketone.

Das primäre Produkt der Reaktion zwischen *Oxymethylencyclohexanon* und Semicarbazid ließ sich nicht fassen, denn es neigt, wie bereits Wallach fand, so stark zur Wasserabspaltung, daß man statt seiner ein *bicyclisches Pyrazolderivat* erhält. Für dieses kommen die Formeln IV und V in Frage:

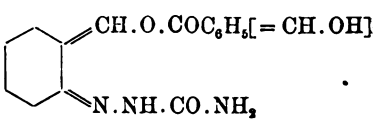
IV.



V.



VI.



[1]) J. Meyer, Inaug.-Dissert. Göttingen 1913, S. 38; Auwers und Krollpfeiffer, B. 48, 1229 (1915).

[2]) A. 281, 333 (1894).

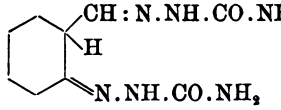
[3]) Über den wahrscheinlichen Verlauf der Reaktion vgl. Heidenreich, Dissert. Marburg 1922, S. 3ff.

Digitized by Google

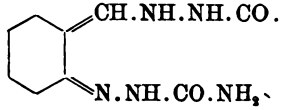
Um zwischen diesen eine Entscheidung treffen zu können, stellte man den *Benzoesäureester* des *Oxymethylen-ketons* dar und kondensierte ihn mit Semicarbazid. Das so erhaltene, beständige Semicarbazon, das der Formel VI entsprechen muß, lieferte bei vorsichtiger Verseifung dasselbe *Hydroindazol-carbonamid*, das aus dem freien Oxymethylenderivat entstanden war. Damit war für das Carbonamid die Formel IV bewiesen. Weiter folgt daraus, daß auch im freien Oxymethylen-keton das Semicarbazid an der Carbonylgruppe angreift.

Dies läßt sich auch mit Hilfe von *Eisenchlorid* feststellen. Fügt man nämlich zu der durch 1 Tropfen Eisenchlorid *rot* gefärbten alkoholischen Lösung des Oxymethylen-cyclohexanons Semicarbazid hinzu, so schlägt, sobald alles Keton sich umgesetzt hat, die Farbe in *Grün* um; ein Zeichen, daß sich ein neues Oxymethylen-derivat gebildet hat. Bei weiterem Stehen verblaßt die Farbe rasch, da der Ringschluß erfolgt; sofort tritt Entfärbung ein, wenn man die Lösung mit einigen Tropfen Mineralsäure versetzt.

Das vorübergehende Bestehen eines Monosemicarbazons des Oxymethylen-ketons ergibt sich auch daraus, daß auf Zusatz eines weiteren Moleküls Semicarbazid ein *Bisemicarbazon* entsteht, dem Formel VII oder VIII zu erteilen ist.

VII. 

,

VIII. 

.

In heißer wäßriger Lösung wird durch einen Tropfen Schwefelsäure auch dieser Körper in das bicyclische Carbonamid verwandelt.

Wallach hat das Auftreten derartiger Bisemicarbazone nur bei den Oxymethylen-derivaten acyclischer Ketone beobachtet; nach den im hiesigen Institut gemachten Erfahrungen bilden sie sich jedoch aus ringförmigen Ausgangsmaterialen anscheinend mit gleicher Regelmäßigkeit. Ein grundsätzlicher Unterschied besteht jedenfalls zwischen beiden Gruppen von Oxymethylen-ketonen in dieser Hinsicht nicht.

In der *homologen Reihe* entsteht, wenn man Semicarbazid auf das Oxymethylen-keton in kalter essigsaurer Lösung einwirken läßt, in vorzüglicher Ausbeute ein *normales Semicarbazon*, das in seiner Struktur der unbeständigen Oxymethylenverbindung VI entspricht. Diese Formel ergibt sich schon daraus, daß sich der Körper in wäßrigen Laugen löst und mit

Digitized by Google

Eisenchlorid eine Färbung — grün oder violett — gibt. Bewiesen wird seine Konstitution ferner dadurch, daß er sich nach der Schotten-Baumannschen Methode in ein *Benzoylderivat* verwandeln läßt, das man auch durch Kondensation des Benzoesäureesters vom Oxymethylen-methyl-cyclohexanon mit Semicarbazid erhält.

Nur als Nebenprodukt entsteht bei der Darstellung des Semicarbazons ein *Methyl-tetrahydro-indazol-carbonamid*, das aus der Mutterlauge des ersten Körpers durch Wasser ausgefällt wird.

Überschüssiges Semicarbazid verwandelt das Oxymethylenketon in ein *Disemicarbazon*, das ein Homologes der Verbindung VII oder VIII darstellt. Für die erste Formel spricht die Tatsache, daß der in heißem Wasser gelöste Körper durch Quecksilberoxyd nicht zu einer Azoverbindung oxydiert wird.

Bereits Wallach hat auf die interessante Tatsache hingewiesen, daß wahrscheinlich alle Carbonamide von Pyrazolbasen, die aus den Semicarbazonen durch Wasserabspaltung hervorgehen, in *zwei Modifikationen* bestehen können, von denen die labile, niedriger schmelzende beim Erhitzen in die stabile, höher schmelzende Form übergeht. Die Untersuchungen im hiesigen Institut haben diese Regel bestätigt.

Beim einfachsten Hydroindazol-2-carbonamid weichen unsere Beobachtungen allerdings von Wallachs Angaben etwas ab. Sein Mitarbeiter Grimmer fand, daß diese Substanz zunächst — nicht ganz glatt — bei 183—185° schmelze, wieder erstarre und dann gegen 220° zum zweitenmal — unvollkommen — schmelze. In Wirklichkeit liegt der erste Schmelzpunkt bereits bei 158°, wird aber, worauf auch Wallach bei ähnlichen Verbindungen aufmerksam macht, leicht übersehen, wenn man die Substanzprobe allmählich erhitzt, da dann die Umwandlung in die stabile Form schon erfolgt sein kann, ehe die Schmelztemperatur des unbeständigen Isomeren erreicht ist. Man beobachtet auch in diesem Fall den ersten Schmelzpunkt nur, wenn man die Probe in ein Bad von gleicher oder wenig höherer Temperatur eintaucht. Den Schmelzpunkt der stabilen Form fanden wir bei 186—188°. Das „unvollkommene Schmelzen" bei noch höherer Temperatur ist in Wahrheit eine Zersetzung, bei der unschmelzbare *Cyanursäure* zurückbleibt.

Ähnlich verhält sich das *Homologe*. Erhitzt man die Substanz allmählich auf höhere Temperatur, so sintert sie zwischen 130° und 140° etwas, schmilzt aber erst bei 163°. Taucht man sie dagegen in ein heißes Bad, so findet man, daß sie scharf bei 138° schmilzt, darauf wieder fest wird und bei 163° zum zweitenmal schmilzt.

Digitized by Google

Eine freiwillige Umlagerung der niedrig schmelzenden Formen in die höher schmelzenden scheint bei Zimmertemperatur unmeßbar langsam vor sich zu gehen, denn Präparate der labilen Formen erwiesen sich nach 2 Jahren noch als unverändert. Dagegen geht beispielsweise das methylierte Carbonamid vom Schmelzp. 138° in die höher schmelzende Form über, wenn die Substanz einige Stunden im Toluolkocher erhitzt oder längere Zeit mit Methyl- oder Äthylalkohol gekocht wird. Fügt man dem Alkohol einige Tropfen Mineralsäure zu, so ist der Umlagerungsprozeß in wenigen Minuten vollendet.

Ebenso befördert Mineralsäure die Abspaltung von Wasser aus dem *Semicarbazon*. Löst man beispielsweise dieses in Eisessig, fügt einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu und läßt $^1/_4$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man auf Zusatz von Wasser in quantitativer Ausbeute das Carbonamid vom Schmelzp. 138°. Daß hierbei zunächst die *labile* Form entsteht, obwohl die stabile schwerer löslich ist, ist ein hübsches Beispiel für die Ostwaldsche Stufenregel. Erwärmt man das Gemisch vor dem Zusatz von Wasser, so fällt beim Verdünnen ebenso quantitativ das *stabile* Isomere aus.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß man vom Oxymethylen-methyl-cyclohexanon unmittelbar zum bicyclischen Carbonamid gelangt, wenn man Semicarbazid in Gegenwart von Mineralsäuren darauf einwirken läßt. Welche der beiden Formen dabei entsteht, hängt von der Konzentration der Wasserstoffionen und der Temperatur ab. Fügt man beispielsweise zu einer alkoholischen Lösung des Oxymethylen-derivates unter Kühlung allmählich die äquimolekulare Menge salzsaures Semicarbazid in Wasser hinzu und vervollständigt nach einiger Zeit die Ausscheidung des Carbonamids durch Verdünnen mit Wasser, so erhält man glatt den Körper (138°); setzt man dagegen dem Gemisch etwas konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt, so entsteht gleich die stabile Verbindung (163°).

Durch Digestion mit ammoniakalischer Silberlösung wird das Carbonamid in das *Silbersalz* des 7-Methyl-tetrahydro-indazols verwandelt. Umgekehrt kann man aus diesem Salz und Harnstoffchlorid das Carbonamid zurückgewinnen. Hierbei wurde ein Gemisch der beiden Formen dieser Verbindung erhalten, vermutlich weil unter den Versuchsbedingungen das zunächst entstandene labile Isomere sich bereits z. T. umgelagert hatte.

Auch die *Semicarbazone* der beiden Oxymethylen-ketone

Digitized by Google

treten in verschiedenen Formen auf. Das *Disemicarbazon der Stammsubstanz* schmilzt langsam erhitzt bei etwa 196°, rasch erhitzt bei etwa 207° zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, erstarrt und schmilzt, diesmal unter lebhafter Gasentwicklung, abermals bei 234—236°. Das *homologe Disemicarbazon* schmilzt, wenn es in ein heißes Bad eingetaucht wird, bei 215° und nach dem Erstarren bei 237° — unter Zersetzung — zum zweitenmal. Bei der Stammsubstanz wurde folgendes beobachtet: Die ersten Präparate des Körpers schmolzen konstant bei 193°. Als aber nach $^1/_2$ Jahr der Schmelzpunkt einer aufbewahrten Probe nachgeprüft wurde, ergab sich, daß er auf 203° gestiegen war, und alle später dargestellten Präparate schmolzen gleichfalls bei dieser Temperatur. Es erinnert dies an ähnliche Beobachtungen, die bei den labilen und stabilen Formen des *5-Chlor-* und *5-Brom-indazols* gemacht worden sind.[1]) Man wird daher annehmen dürfen, daß die Substanz vom Schmelzp. 193° eine labile Form des Disemicarbazons darstellt, die allmählich von selbst in die stabile übergeht und nur in keimfreier Umgebung gewonnen werden kann.

Will man die Verschiedenheit der beiden Formen des *7-Methyl-tetrahydro-indazol-carbonamids*, das am genauesten untersucht wurde und daher als Vertreter dieser Körpergruppe allein besprochen werden soll, auf Orts- oder Bindungsisomerie zurückführen, so sind die IV und V entsprechenden Formeln denkbar, unter Umständen noch die von III abgeleitete.

Wallach hat, ohne bestimmt zwischen Struktur- und Stereoisomerie entscheiden zu wollen, eine Isomerie im Sinne der Formeln IV und V bei diesen Substanzen für wahrscheinlich gehalten.

Die inzwischen an einer großen Zahl acylierter Indazole gemachten Beobachtungen sprechen jedoch entschieden gegen diese Auffassung, denn es hat sich bis jetzt kein Anzeichen dafür ergeben, daß ein 2-Acyl-indazol sich in ein 1-Derivat umlagern könne, auch wenn es hoher Temperatur oder stark wirkenden Agenzien ausgesetzt wird. Es liegt kein Grund vor, für die Abkömmlinge der hydrierten Indazole das Gegenteil anzunehmen, zumal die Beziehungen zwischen den isomeren Formen

[1]) Auwers und Lange, B. 55, 1151 (1922).

Digitized by Google

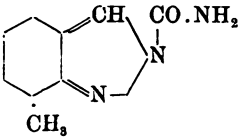
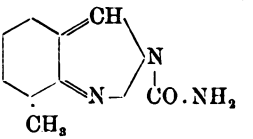
dieser Carbonamide ganz ähnlich denen sind, die zwischen isomeren 2-Acyl-indazolen bestehen. Daß das labile Carbonamid (138°) ein 2-Derivat ist, ergibt sich aus seiner Bildungsweise; die Wanderung der Gruppe $-CO.NH_2$ in seinem Molekül von dem einen Stickstoffatom an das andere wäre ein Vorgang, für den es vorläufig an jeder Analogie bei den verwandten Körpern fehlen würde. Auch ist nicht einzusehen, warum ein 2-Carbonamid so wesentlich unbeständiger sein sollte als das entsprechende 1-Derivat, da beide Isomere als Abkömmlinge ringförmig dialkylierter Pyrazole aufgefaßt werden können, bei denen ungefähr gleiche Stabilitätsverhältnisse vorausgesetzt werden dürfen. Endlich wäre zu erwarten, daß eine Verbindung von der Formel V, wenn zu ihrer Bildung so starke Neigung bestände, bei der Einwirkung von *salzsaurem* Semicarbazid auf das Oxymethylen-keton zum mindesten als Nebenprodukt entstände, während in Wirklichkeit bei Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln der Körper (138°) das einzige Reaktionsprodukt ist.

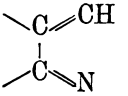
Eher könnte man annehmen, daß die Isomerie der beiden Formen in den Symbolen gemäß III und IV ihren Ausdruck findet, und der Übergang der einen in die andere auf einer Bindungsverschiebung beruht. Nun haben aber alle bisherigen Untersuchungen über die *Pyrazole* keinerlei Anhaltspunkte dafür geliefert, daß in den Molekülen dieser Verbindungen unter Umständen ein Dreiring (III) enthalten sein könne. Zu dem gleichen Ergebnis haben nicht nur für die Pyrazole, sondern auch für die *Indazole* spektrochemische Versuche geführt, über die demnächst berichtet werden soll. Wir sind daher der Ansicht, daß beide Formen die dem Schema IV (IX) entsprechende Struktur besitzen, und ihre Isomerie *räumlicher* Natur ist.

Es liegen darnach bei diesen Carbonamiden ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei den stereoisomeren *2-Acyl-derivaten der Indazole.* Allerdings müssen die seinerzeit für die Raumformeln der isomeren Acylindazole entwickelten Anschauungen[1]) etwas geändert werden. Wir gehen hierauf an dieser Stelle nicht näher ein, sondern bemerken nur, daß die räumlich zu denkenden Symbole

[1]) Auwers und Düesberg, B. 53, 1190 (1920).

Digitized by Google

IXa:  und IXb: 

nach unserem Dafürhalten die zurzeit beste Erklärung für die Isomerie jener Verbindungen bieten, und daß Entsprechendes auch für die raumisomeren Acyl-indazole gilt. Bedenkt man, daß an den Enden des konjugierten Systems  Affinität verfügbar ist, die zur Anziehung und Fixierung der Carbonamidgruppe in den verschiedenen Lagen verwendet werden kann, so versteht man, daß bei diesen Verbindungen Formen beständig sein können, die in anderen Fällen wegen allzu großer Labilität bisher nicht gefaßt werden konnten. Ähnlich neigen auch von den aliphatischen und hydroaromatischen Ketonen die ungesättigten Vertreter am meisten zur Bildung raumisomerer Oxime.

Auffallend ist, daß in der Gruppe der Tetrahydro-indazole diese Isomerie bis jetzt nur bei den Carbonamiden, nicht aber bei beliebigen anderen 2-Acylderivaten beobachtet worden ist, wo sie nach Analogie mit den nichthydrierten Indazolen gleichfalls zu erwarten wäre. Es sind indessen vorläufig nur wenige Versuche in dieser Richtung angestellt worden; die Frage soll daher noch näher geprüft werden.

Gegen die gegebene Deutung der Isomerie bei jenen Carbonamiden könnte noch der freilich von vornherein unwahrscheinliche Einwand erhoben werden, daß *Polymorphie* vorliege. In diesem Falle müßten die verschiedenen Formen *identische* Lösungen und Gasphasen bilden, während „chemische" Isomerie Verschiedenheit *aller* Aggregatzustände fordert. Nun sind die Lösungen beider Formen verschieden, denn beide Formen können nebeneinander aus einem Gemisch ihrer Lösungen auskrystallisieren. Diese Tatsache ist indessen noch kein sicherer Beweis für chemische Verschiedenheit, denn auch polymorphe Substanzen können sich nebeneinander aus einer Lösung ausscheiden und nebeneinander bestehen, wenn die Grenztemperatur für die Bildung der einen und der anderen Modifikation aus diesem bestimmten Lösungsmittel beträchtlich tiefer liegt als die Umwandlungstemperatur beider Formen.

Deshalb wurde die Umwandlung unter einem Polarisationsmikroskop mit heizbarem Tisch verfolgt.

Die labile Form krystallisiert in *monoklinen* Nadeln, die zwar zentimeterlang werden können, aber trotz Anwendung verschiedenster Lösungs-

Digitized by Google

mittel nur eine Dicke von etwa $^1/_{50}$ mm besaßen. Die stabile Form wurde in 2—4 mm großen *tetragonalen* Krystallen erhalten, deren Flächen aber schlecht ausgebildet waren. In beiden Fällen mußte daher auf eine genaue Achsenmessung verzichtet werden.

Erhitzte man die labile Form zwischen 2 Deckgläschen, die durch einen Kupferdraht in einem kleinen Abstand voneinander gehalten wurden, so sublimierte sie einige Grade unterhalb ihres Schmelzpunktes teilweise an das obere Deckgläschen. Dabei blieben die monoklinen Prismen erhalten und die Substanz schmolz nach wie vor bei 138°. Hörte man auf zu erhitzen, so schossen sofort die tetragonalen, stark — negativ — doppelbrechenden Blättchen der stabilen Form an, die bei weiterem Erhitzen bei 163° schmolzen. Als jetzt die Schmelze unter langsamem Abkühlen an zwei verschiedenen Stellen mit je einem Kryställchen der beiden Formen berührt wurde, wuchs nur die tetragonale Form weiter. Dieser Versuch wurde mehrfach bei verschiedenen Temperaturen mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Die echte „chemische" Isomerie der beiden Carbonamide ist damit unzweifelhaft bewiesen.

Tetrahydro-indazol und sein 7-Methyl-derivat.

Von den beiden Tetrahydro-indazolen, die aus den verschiedenen Semicarbazonen und Carbonamiden durch Kochen mit Mineralsäuren entstehen, ist die bereits von Wallach beschriebene *Stammsubstanz* ein fester Körper vom Schmelzp. 84°. Das *Methyl-derivat* haben wir dagegen nur in Form eines konstant siedenden, farblosen, sehr dickflüssigen Öles erhalten, das auf keine Weise zum Erstarren zu bringen war und auch bei langem Aufbewahren seinen Zustand nicht änderte. Auch wenn die Verbindung aus gut krystallisierten, zweifellos einheitlichen Derivaten mit scharfem und konstantem Schmelzpunkt wieder abgeschieden wurde, blieb sie ölig. Erhitzen und langsames Abkühlen unter dem Erhitzungsmikroskop ließ auch keine Neigung der Substanz zur Krystallisation erkennen; im polarisierten Licht erwies sich das Öl als isotrop.

Die Annahme, daß in diesem Öl ein untrennbares Gemisch der beiden Isomeren entsprechend I und II vorliege, ist nicht glaubhaft, da die Substanz, soweit unsere Versuche reichen, nur einheitliche feste Derivate liefert. Namentlich die ausschließliche Bildung eines bei 152° schmelzenden *Pikrates* spricht für die Einheitlichkeit der Verbindung. Da alle durch Substitution entstandenen Derivate des Körpers sich von der ersten Formel ableiten, darf man diese als richtig annehmen und da-

Digitized by Google

nach dieses *7-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol* genauer als *3,4-[1'-Methyl-1',2',3',4'-tetrahydro-benzo]-pyrazol* bezeichnen. Entsprechend wird man der Stammsubstanz die Formel I zuweisen.

Die methylierte Substanz ist eine schwache Base. Einige Angaben über Abkömmlinge dieses Indazols finden sich im experimentellen Teil. Hier sei nur erwähnt, daß sein *Silbersalz* in einer ätherlöslichen und einer in Äther unlöslichen Form existiert, deren nähere Untersuchung beabsichtigt ist.

Phenylderivate.

Kondensiert man das *Oxymethylen-cyclohexanon* mit *Phenylhydrazin*, so entsteht nicht, wie bei der Einwirkung von Semicarbazid, letzten Endes stets das gleiche Pyrazol, sondern man erhält in der Regel Gemische des 1- und 2-Derivates, deren Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen innerhalb weiter Grenzen schwankt. Das primäre Reaktionsprodukt läßt sich auch hier wegen allzu großer Neigung zum Ringschluß nicht fassen. Die Trennung der beiden *Phenyl-tetrahydro-indazole* gelang mit Hilfe ihrer Pikrate.

Zur Ermittlung der Konstitution der beiden Basen schlug man denselben Weg ein, wie bei den Carbonamiden, d. h. man kondensierte den Benzoesäureester des Oxymethylen-ketons mit Phenylhydrazin. Das zunächst entstehende *Phenylhydrazon des Esters* läßt sich nur bei raschem Arbeiten isolieren und zur Analyse bringen, denn selbst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur geht der Körper unter Abspaltung von Benzoesäure in wenigen Stunden vollständig in das Pyrazolderivat über. Einmal erfolgte diese Umwandlung ohne erkennbare äußere Ursache in wenigen Augenblicken und unter starker Wärmeentwicklung. Das Pikrat der entstandenen Substanz erwies sich als das des *2-Derivates.*

Daß die zweite Phenyl-verbindung kein Raumisomeres ist, geht aus der großen Beständigkeit beider Körper hervor, denn sie destillieren beide unverändert und lassen sich auch auf andere Weise nicht ineinander umwandeln. In dem Isomeren liegt mithin das *1-Phenyl-tetrahydro-indazol* vor.

Über das Mengenverhältnis, in dem die beiden Körper unter verschiedenen Bedingungen entstehen, gibt die folgende kleine Tabelle Auskunft.

Digitized by Google

	1-Der. : 2-Der.
Oxymethylen-keton und freies Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel bei 30°	1 : 2
Oxymethylen-keton und freies Phenylhydrazin in Alkohol bei 0°	1 : $^1/_2$
Oxymethylen-keton und essigsaures Phenylhydrazin in Alkohol/Eisessig bei 20°	1 : $^1/_5$
Oxymethylen-keton und salzsaures Phenylhydrazin in Alkohol bei 40°	1 : Spuren
Oxymethylen-keton und salzsaures Phenylhydrazin in Alkohol bei 0°	1 : 0

Am meisten fällt der starke Einfluß ins Auge, den *Säuren* auf den Verlauf der Reaktion ausüben, denn mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen nimmt die Bildung der 1-Verbindung auf Kosten des 2-Isomeren zu, besonders wenn gleichzeitig die Temperatur erniedrigt wird.

Man kann dies auf die verschiedene Reaktionsfähigkeit von Aldehyden und Ketonen gegen Phenylhydrazin und seine Salze zurückführen. Beispielsweise setzt sich Benzaldehyd auch in salzsaurer Lösung sofort mit Phenylhydrazin um, während Cyclohexanon und verschiedene ähnliche Ketone erst auf Zusatz von Natriumacetat Phenylhydrazone bilden. Doch gilt diese Regel nicht ohne Ausnahme, denn 1-Methyl-cyclohexanon-(2) reagiert gleich den Aldehyden auch mit salzsaurem Phenylhydrazin. Immerhin ist nicht zu bezweifeln, daß in der Aldoform der Oxymethylen-verbindung die Aldehydgruppe leichter von Phenylhydrazin angegriffen werden wird als die Ketogruppe. Nun hat man in jeder wasserhaltigen Lösung des Oxymethylen-ketons ein Gleichgewicht zwischen dissoziierter und undissoziierter Oxymethylen-verbindung und Ketoaldehyd anzunehmen. Fügt man zu diesen Wasserstoffionen, so wird durch die Zurückdrängung der Dissoziation die Menge der ungespalteten Oxymethylen-verbindung, damit aber auch entsprechend der Betrag an Aldehyd vermehrt, und es kommt zu einer reichlicheren Bildung von 1-Phenyl-derivat.

Die vorstehende Auffassung von dem Verlauf der Reaktion weicht von der Ansicht ab, die Claisen in ähnlichen Fällen ausgesprochen hat. Nach Claisen soll in einem Ketoenol das Enolhydroxyl den Angriffspunkt bilden, auch wenn es sich um sogen. Ketonreagenzien, wie Phenylhydrazin und Hydroxylamin handelt.[1]) Daß die Umsetzungen von Ketoenolen im allgemeinen und von Oxymethylen-verbindungen im besonderen tatsächlich häufig in diesem Sinn verlaufen, hat Claisen einwandfrei festgestellt. Aber unsere Beobachtungen zeigen, daß dies nicht ausnahmslos gilt, sondern die Versuchsbedingungen den Verlauf solcher Reaktionen weitgehend beeinflussen können.

---

[1]) Beispiele dafür s. A. 281, 348, 352 (1894).

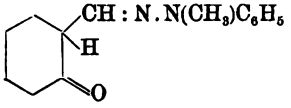
Digitized by Google

Aber auch die Natur des einwirkenden Körpers ist von Bedeutung. Man ersieht dies ohne weiteres aus der folgenden Übersicht über das Mengenverhältnis, in dem 1- und 2-Derivate entstehen, wenn man die aufgeführten Hydrazinderivate unter gleichen Bedingungen auf das Oxymethylen-cyclohexanon einwirken läßt.

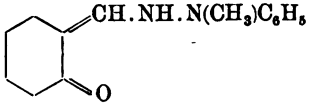
Angewandtes Hydrazinderivat.	Verhältnis von 1-Der. : 2-Der.
$NH_2.NH.C_6H_5$	1 : 0
$NH_2.N(CH_3).C_6H_5$	2 : 1
$NH_2.NH.C_7H_7$	3 : 4
$NH_2.NH.CH_3$	4 : 1
$NH_2.NH.CO.NH_2$ . . : . .	0 : 1

Man wird daher im allgemeinen die Natur des oder der entstehenden Produkte nicht auf Grund einer festen Regel voraussagen können, sondern sie von Fall zu Fall ermitteln müssen.

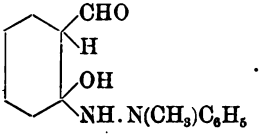
Die Versuche mit dem *as. Methyl-phenylhydrazin* wurden angestellt, weil in diesem Fall die Bildung bicyclischer Verbindungen nicht möglich war, das erste Produkt der Reaktion also festgehalten werden konnte. Es ergab sich, daß auch hier, wie in den meisten Fällen, das Hydrazin an beiden möglichen Stellen angegriffen hatte. Das Hauptprodukt bildete eine alkaliunlösliche Substanz, die das *Hydrazon* X oder *Hydrazid* XI darstellte:

X. 

,

XI. 

,

XII. 

.

Daneben war eine alkalilösliche Verbindung entstanden, die sich als eine *Säure* erwies und durch freiwillige Oxydation aus dem zugehörigen *Aldehyd* (XII) hervorgegangen war.

Bei späteren Versuchen gelang es, diesen Aldehyd zu fassen und durch Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd glatt in die Säure überzuführen. Die Substanz zeigt die typischen Aldehydreaktionen, z. B. Rötung mit fuchsinschwefliger Säure, dagegen keine Enolreaktionen, ist also anscheinend

Digitized by Google

ausschließlich in der *Aldehydform* beständig, während im Gegensatz dazu das entsprechend gebaute *Semicarbazon* — zum mindesten teilweise — in Lösung als *Enol* vorliegt.

Auch das *Oxymethylen-methyl-cyclohexanon* liefert mit *Phenylhydrazin* regelmäßig die beiden möglichen *Phenyl-methyl-hydroindazole* nebeneinander. Kondensiert man aber den Benzoesäureester des Oxymethylen-ketons mit dem Hydrazin, so entsteht nur *ein* Phenylderivat, das nach dieser Bildungsweise als die 2-Verbindung angesehen werden muß. Das Zwischenprodukt dieser Reaktion, das *Phenylhydrazon* jenes Esters, kann ohne Mühe isoliert werden, spaltet aber in Lösung ziemlich rasch Benzoesäure ab, um in das phenylierte Indazol überzugehen.

Von den beiden Phenyl-derivaten ist die 1-Verbindung die stärkere Base; nur sie liefert ein *Perchlorat*, ein Unterschied, den man zur Zerlegung von Gemischen beider Isomeren benutzen kann.

Bei der Einwirkung von *salzsaurem* Phenylhydrazin auf das Oxymethylen-keton bei Zimmertemperatur bilden sich etwa 2 Tle. 2-Derivat auf 1 Tl. des 1-Isomeren. Tiefe Temperatur und Erhöhung der Konzentration vermehren die Menge der 1-Verbindung. Wendet man dagegen *essigsaures* oder *freies* Phenylhydrazin an, so ist das Verhältnis umgekehrt; Temperatur und Konzentration spielen dabei die gleiche Rolle wie im ersten Fall.

Die Tatsache, daß das Keton mit salzsaurem Phenylhydrazin überwiegend 2-Derivat liefert, während aus dem Oxymethylen-cyclohexanon unter gleichen Bedingungen nur die 1-Phenyl-verbindung entsteht, wird damit zusammenhängen, daß das 1-Methyl-cyclohexanon im Gegensatz zur Stammsubstanz, ähnlich wie ein Aldehyd, sich nicht nur mit freiem, sondern auch mit salzsaurem Phenylhydrazin umzusetzen vermag, die Carbonylgruppe in der methylierten Verbindung also auffallenderweise eine größere Reaktionsfähigkeit besitzt.

Alkyl-derivate.

Die Alkylierung des *Tetrahydro-indazols* verläuft je nach den Versuchsbedingungen und der Natur des Alkyls verschieden.

Erhitzt man die Base in alkoholischer Lösung mit *Benzylchlorid* und Alkali, so erhält man ein Gemisch von 1- und 2-Derivat, das über die Pikrate getrennt werden kann. Die Zuteilung der Strukturformeln erfolgte zunächst auf Grund der

Digitized by Google

in der Indazol-Reihe gemachten Erfahrungen. Bewiesen wurde die Richtigkeit dieser Formulierung dadurch, daß das als *2-Verbindung* angesprochene Isomere als einziges Reaktionsprodukt bei der Kondensation des *benzoylierten Oxymethylen-ketons* mit *Benzylhydrazin* entstand.

Das *Oxymethylen-keton selber* liefert mit salzsaurem Benzylhydrazin bei 0° nicht wie mit salzsaurem Phenylhydrazin ausschließlich 1-Derivat, sondern ein Gemenge, in dem die 2-Verbindung sogar überwiegen kann.

Werden Tetrahydro-indazol und Benzylchlorid *ohne Alkali* mehrere Tage lang auf dem *Wasserbad* erwärmt, so entstehen gleichfalls beide Benzyl-derivate nebeneinander. Erhitzt man aber das Gemisch rasch auf *höhere Temperatur* bis zur Abspaltung von Salzsäure, so erhält man nur das 2-Derivat.

Bei der *Äthylierung* verhält sich das hydrierte Indazol ähnlich wie das Indazol selber, denn in Abwesenheit von Alkali wird es durch Bromäthyl bei 100° glatt in das 2-Äthyl-derivat verwandelt, während sich in Gegenwart von Alkali regelmäßig beide Isomeren nebeneinander bilden. Das Mengenverhältnis hängt etwas von der Konzentration ab, ist aber im allgemeinen 1:1.

Die *Methylierung* verlief insofern abweichend von der Regel, als auch in Abwesenheit von Alkali stets ein Gemisch der beiden Isomeren entstand. Eine reinliche Scheidung ist uns in diesem Fall trotz vieler Bemühungen nicht gelungen.

Bei der Kondensation von *freiem* Oxymethylen-keton mit schwefelsaurem Methyl-hydrazin bildete sich überwiegend das 2-Derivat. Rein wurde diese Substanz aus dem *Benzoesäureester* des Oxymethylen-derivates und Methyl-hydrazin erhalten. Dagegen mußte auf die Gewinnung der reinen 1-Verbindung verzichtet werden.

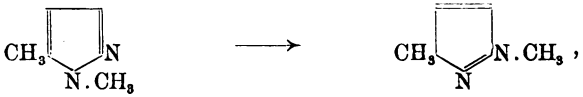
Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen entstehen bei der *Methylierung*, *Äthylierung* und *Benzylierung* des *Methyl-tetrahydro-indazols* unter allen Umständen, d. h. bei An- oder Abwesenheit von Alkali, bei höherer oder niedrigerer Temperatur, stets *einheitliche* Alkylierungsprodukte. Auch aus dem *Oxymethylen-derivat* und *Methylhydrazin* erhält man — wiederum im Gegensatz zu der nicht-methylierten Verbindung — nur *ein* Methyl-derivat, und zwar das gleiche, wie nach den anderen Methoden.

Digitized by Google

Alle diese Produkte sind *2-Isomere*, denn das *Methyl-* und das *Benzyl*-derivat entstanden in vortrefflicher Ausbeute, als man in üblicher Weise den Benzoesäureester des Oxymethylen-methyl-cyclohexanons mit den betreffenden Hydrazinen kondensierte.

Das zum Pyrazolring *ortho*-ständige Methyl verhindert also offensichtlich den Zutritt eines *Alkyls* an das 1-Stickstoffatom, während es sich die Nachbarschaft einer *Phenyl*gruppe ohne Widerstand gefallen läßt, ja diese vielleicht sogar begünstigt. Daraus geht hervor, daß es sich hier nicht um ein Problem der Raumerfüllung handelt, sondern die *elektrochemische Natur* oder Valenzbeanspruchung der Substituenten maßgebend ist.

Diese Erscheinungen bilden ein vollkommenes Gegenstück zu der Tatsache, daß nach den bisherigen Beobachtungen *1,5-Dialkyl-pyrazole* nicht darstellbar sind, weil sie sofort in die isomeren 1,3-Derivate übergehen, z. B.:



während 1-Alkyl-5-*phenyl*-pyrazole durchaus beständige Körper sind.[1])

Quartäre Salze.

Die *einmal* am Stickstoff alkylierten *Pyrazole* und *Indazole* lagern nach den bisher darüber vorliegenden Untersuchungen Halogenalkyle in der Weise an, daß das zweite Alkyl an das noch freie Stickstoffatom tritt, im quartären Salz also die Alkyle auf beide Stickstoffatome verteilt sind. Von dieser Regel weichen bemerkenswerterweise die aus *Tetrahydro-indazolen* erhältlichen entsprechenden Salze z. T. ab.

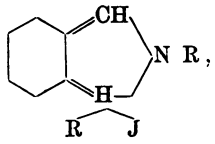
Die beiden N-*Methyl-* und *N-Äthyl-tetrahydro-indazole* folgen allerdings allem Anschein nach der Regel, denn durch Anlagerung von *Jodmethyl* an das *1-* oder *2-Mono-methyl-derivat* entsteht die gleiche, bei 150—151° schmelzende Substanz, und ebenso liefern die isomeren *Äthyl*verbindungen mit *Jodäthyl* ein und dasselbe Anlagerungsprodukt, das bei 98—99° schmilzt. Will man nicht Verschiebungen der im Molekül bereits vorhandenen Alkyle annehmen, wofür vorläufig kein Grund vorliegt,

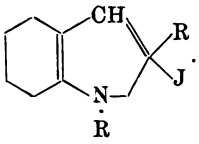
[1]) Auwers und Broche, B. **55**, 3880 (1922).

Digitized by Google

muß man aus den angegebenen Tatsachen schließen, daß in den beiden Biderivaten die Alkyle an verschiedene Stickstoffatome gebunden sind. Dafür spricht auch der Umstand, daß diese quartären Salze bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von Jodalkyl Gemische von 1- und 2-Methyl- bzw. Äthyl-tetrahydro-indazol liefern.

Für die Formulierung dieser Salze hat man zunächst die Wahl zwischen den Symbolen XIII und XIV, wobei wegen der Identität der Produkte anzunehmen wäre, daß die eine der beiden Verbindungen sich in die andere umlagere.

XIII. 

XIV. 

Diese Annahme wird überflüssig, wenn man sich gemäß neueren Anschauungen das Jod nicht an ein bestimmtes Stickstoffatom, sondern ionogen an das gesamte Radikal gebunden denkt, wobei die Valenzen in der Pyrazolhälfte des Moleküls, soweit sie nicht zur Ringbildung verbraucht werden, sich z. T. gegenseitig neutralisieren, z. T. verfügbar bleiben. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sollen für jene Salze an Stelle komplizierter Bilder einfache Formeln wie $[C_6H_8.CH(N^2R)(N^1R)]J$ benutzt werden.

Ganz andere Beobachtungen wie bei den eben besprochenen Substanzen wurden bei den *benzylierten* Verbindungen gemacht. Aus dem 2-*Benzyl*-derivat und Jod*äthyl* einerseits, sowie dem 2-*Äthyl*-derivat und Jod*benzyl* andererseits hätten nach allen bisherigen Analogien die isomeren Salze

$C_6H_8.CH(N^2C_7H_7)(N^1C_2H_5)]J$ und $[C_6H_8CH(N^2C_2H_5)(N^1C_7H_7)]J$

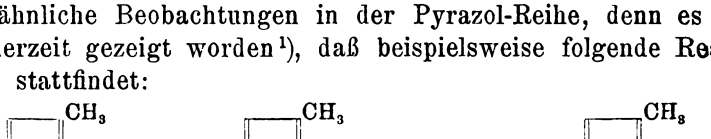
entstehen sollen. In Wirklichkeit erhielt man aber in beiden Fällen eine Substanz vom Schmelzp. 137—138°, die bei hoher Temperatur *Benzyljodid* abspaltete und reines 2-*Äthyl-tetrahydro-indazol* lieferte. Sieht man wieder von der Annahme etwaiger Verdrängungen und Verschiebungen von Alkylen ab, so ist man zu dem Schluß gezwungen, daß in diesen Fällen gegen die Regel das hinzutretende Halogenalkyl sich an das bereits mit einem Substituenten beladene Stickstoffatom anlagert, und muß dem Salz die Formel $[C_6H_8.CH(C_2H_5N^2C_7H_7)(N^1)]J$ erteilen.

Digitized by Google

Denselben Erscheinungen begegnet man bei den entsprechenden 1-Verbindungen. Auch aus 1-*Benzyl*-hydro-indazol + Jod*äthyl* und aus dem 1-*Äthyl*-derivat + Jod*benzyl* gewinnt man nicht verschiedene Produkte, sondern das gleiche quartäre Salz, das bei 127—128° schmilzt und nicht identisch ist mit der aus den 2-Derivaten erhaltenen Verbindung. Dem Körper kommt daher die Formel $[C_6H_8.CH(N^2)(C_2H_5N^1C_7H_7)]J$ zu.

Warum beim hydrierten Benzo-pyrazol diese Art der Anlagerung möglich ist, die bei den einfachen Pyrazolen und den Indazolen in den analogen Fällen nicht stattfindet, läßt sich vorläufig nicht begründen; ebenso fehlt zurzeit eine Erklärung dafür, daß dem Anschein nach die Bildung der quartären Salze je nach der Natur der betreffenden Alkyle wesentlich verschieden verlaufen kann.

Bemerkenswert ist ferner folgendes: Bei hoher Temperatur spaltet das eben besprochene 1,1-Derivat, wie sein Isomeres, das lockerer gebundene Benzyl als Jodid ab, geht dabei aber nicht, wie man erwarten sollte, in das 1-Äthyl-tetrahydro-indazol über, sondern in das isomere 2-*Äthyl-derivat*. Die hierbei erfolgende Wanderung eines Alkyls erinnert, wie die ausschließliche Bildung von 2-Alkyl-derivaten beim 7-Methyl-hydro-indazol, an ähnliche Beobachtungen in der Pyrazol-Reihe, denn es ist seinerzeit gezeigt worden[1]), daß beispielsweise folgende Reaktion stattfindet:



Der hydrierte Benzolring im Hydroindazol-derivat spielt somit dieselbe Rolle, wie das Methyl in der Pyrazol-verbindung, indem er das am benachbarten Stickstoffatom haftende Alkyl zum Übertritt an das andere Stickstoffatom veranlaßt. Das ist ohne weiteres verständlich; um so merkwürdiger ist dagegen, daß sich das Äthyl bei dem Anlagerungsprozeß nicht von vornherein an das zweite Stickstoffatom begibt.

Wie der Stammkörper kann auch das 7-*Methyl-hydroindazol* quartäre Salze bilden, in denen 2 Alkyle an das gleiche Stickstoffatom gebunden sind. Festgestellt wurde dies bei dem

[1]) Auwers und Broche, a. a. O., S. 3888.

Digitized by Google

Produkt, das sowohl aus dem 2-*Methyl*-derivat und Jod*benzyl*, wie umgekehrt aus der 2-*Benzyl* verbindung und Jod*methyl* entsteht. Bei der trocknen Destillation geht dieses Salz normalerweise unter Abspaltung von Jodbenzyl in *2,7-Dimethyl-hydroindazol* über.

Ob in den Jodmethylaten des 2-*Methyl*- und des 2-*Äthyl*-derivates gleichfalls je 2 Alkyle am 2-Stickstoff haften, bleibt vorläufig eine offene Frage, denn die Tatsache, daß aus diesen Verbindungen durch Austritt von Jodmethyl die Ausgangssubstanzen zurückgebildet werden, würde sich auch mit der Annahme vertragen, daß die Substituenten in den quartären Salzen auf beide Stickstoffatome verteilt sind.

Genau so steht es bei den *Jodmethylaten* der beiden *Phenyl-derivate*, aus denen gleichfalls bei der trocknen Destillation die ursprünglichen Körper zurückgewonnen werden. Auch hier erscheinen beide Arten der Formulierung vorläufig gleich berechtigt.

Die vorläufig recht widerspruchsvoll erscheinenden Ergebnisse der Versuche über diese quartären Salze deuten ebenso, wie frühere Beobachtungen über die Alkylierung von Indazolen, darauf hin, daß die Affinitätsverteilung im Pyrazolring und die Valenzbeanspruchung der verschiedenen Radikale bei diesen Umsetzungen und Umlagerungserscheinungen vermutlich eine entscheidende Rolle spielen. Aus diesem Grunde sollen diese Verhältnisse noch näher untersucht werden, zumal auch die im vorstehenden gegebene Formulierung der einzelnen Salze nicht einwandfrei gesichert ist, sondern noch der Nachprüfung bedarf.

Säurederivate.

Im Anschluß an die Alkylierungen wurden einige Versuche über die Einwirkung von *halogenierten Fettsäureestern* auf das 7-Methyl-tetrahydroindazol angestellt. Sie verliefen in genau der gleichen Weise, d. h. wiederum entstanden ausschließlich 2-*Derivate*, wie am Beispiel des Bromessigesters und des α-Brom-propionsäureesters festgestellt wurde. Bei der Verseifung erhielt man beständige Säuren, zu denen man auch direkt durch Kondensation des Methyl-hydroindazols mit den halogenierten Säuren, z. B. Chloressigsäure, gelangen konnte.

Erwähnenswert ist, daß die *7-Methyl-tetrahydro-indazol-essigsäure-(2)* im Gegensatz zu den intensiv bitter schmeckenden Alkylderivaten einen ausgesprochen lange nachwirkenden *süßen* Geschmack besitzt, ähnlich wie die einfachen Aminofettsäuren süß schmecken.

Digitized by Google

Versuche, aus dem methylierten Hydroindazol und o-Nitrobenzoylchlorid stereoisomere Nitrobenzoylverbindungen zu gewinnen, waren ebenso erfolglos, wie bei der Stammsubstanz.

Experimenteller Teil.

1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2).

Zu 11 g Natrium, die in 200 ccm absoluten Äther gepreßt sind, läßt man unter Eiskühlung und häufigem Umschütteln ein Gemisch von 50 g Cyclohexanon und 38 g Ameisensäure-äthylester oder der entsprechenden Menge Amylester tropfen und arbeitet am nächsten Tag in der üblichen Weise auf.

Unsere Präparate siedeten unter 12 mm Drück bei 84°; Borsche[1]) fand $Sp._{14} = 87°$. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 37 g, entsprach also ungefähr der, die Borsche bei einer etwas anderen Arbeitsweise erzielte.

Beim Aufbewahren unter Luftabschluß färbt sich die Substanz bald braun; sie bleibt dagegen farblos, wenn man von Zeit zu Zeit Luft zutreten läßt; auch Präparate, die sich bereits braun gefärbt haben, hellen sich dann wieder auf. Die Polymerisation des Körpers wird jedoch dadurch nicht verhindert.

Benzoylderivat. Nach dem Claisenschen Verfahren[2]) läßt man zu 16 g Oxymethylen-derivat in 11 g ($1^1/_{10}$ Molg.) Pyridin unter Eiskühlung 17,6 g frisch destilliertes Benzoylchlorid langsam zutropfen. Den entstandenen festen Brei zieht man nach 1 Stde. mit Äther aus, dunstet ein und krystallisiert den Rückstand aus Schwerbenzin um.

Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 84—85°. Leicht löslich in Äther und Aceton, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1576 g Subst.: 0,4215 g CO_2, 0,0845 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_3$	Ber. C 73,0	H 6,1
	Gef. „ 73,0	„ 6,0.

Wegen der Kondensationen mit Hydrazinen war es wichtig, die *Verseifbarkeit* des Körpers zu kennen.

Erwärmt man das Benzoat in alkoholischer Lösung, so wird es verseift, wie die Rotfärbung anzeigt, die auf Zusatz von Eisenchlorid eintritt. Von alkoholischer Salzsäure wird der Körper schon in der Kälte in wenigen Augenblicken zerlegt. Ammoniak wirkt dagegen unter den gleichen Bedingungen viel langsamer ein, denn erst nach 20—25 Minuten tritt die Endreaktion auf.

Von organischen Basen, wie Anilin, wird der Ester gleichfalls und zwar zum Anilid des Oxymethylenketons verseift.[3])

---

[1]) A. 377, 85 (1910). [2]) A. 297, 64 (1897).

[3]) Den Schmelzpunkt des Körpers, der von Borsche (a. a. O.) zu 154° angegeben wird, finden wir bei 157—158°.

Digitized by Google

1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon.

Bei der Darstellung dieses Körpers hielt man sich im wesentlichen an die von Auwers und Krollpfeiffer[1]) gegebene Vorschrift. Ersatz des Amylformiats durch *Äthylformiat* — 38 g auf 50 g Methyl-cyclohexanon-änderte nichts am Verlauf der Reaktion; auch Anwendung einer größeren Natriummenge erhöhte die Ausbeute nicht. Die Kondensation kann statt in Äther auch in trocknem, thiophenfreiem *Benzol* vorgenommen werden, jedoch empfiehlt es sich, zum Schluß das Oxymethylen-keton mit *Äther* auszuziehen, da beim Einengen einer benzolischen Lösung die Verluste an Oxymethylen-derivat durch Verflüchtigung stärker sind.

Als Siedepunkt beobachteten wir in Übereinstimmung mit früheren Angaben $Sp._{10} = 80°$ (F. g. i. D.). Mit Eisenchlorid gibt die Substanz eine rein violette Färbung. Beim Aufbewahren beginnt der Körper bald unter Braunfärbung zu verharzen; Zusatz von Eisessig erhöht die Haltbarkeit.

Um die *Nebenprodukte* der Reaktion kennen zu lernen, unterwarf man die gesammelten ätherischen Auszüge, die man beim Durchschütteln der wäßrigen Lösung eines mit Äthylformiat dargestellten Natriumsalzes der Oxymethylen-verbindung erhalten hatte, der fraktionierten Destillation. Zuerst gingen Äther und Äthylalkohol über. Beim Abkühlen dieses Vorlaufes schieden sich in geringer Menge weiße, naphthalinähnliche Blättchen eines sehr hygroskopischen Natriumsalzes von ungesättigtem Charakter ab, das in seinen Eigenschaften an das von Freer[2]) untersuchte *„Aceton-natrium"* erinnert. Die Hauptmenge der Nebenprodukte ging zwischen 163° und 175° über, davon das meiste bei 168°; der Rest folgte bis 215°. Durch mehrfaches Schütteln mit Natriumbisulfit wurde dem Gemisch *1-Methyl-cyclohexanon-(2)* entzogen; das vom Salz abgepreßte Öl lieferte mit Phenylisocyanat ein *Phenylurethan*, das, wie ein zum Vergleich aus reinem *1-Methyl-cyclohexanol-(2)* dargestelltes Präparat, bei 106° schmolz. Im ganzen wurden etwa 15 Proc. Methyl-cyclohexanon und 20—25 Proc. des zugehörigen Alkohols — berechnet auf die Menge des ursprünglich angewandten Ketons — erhalten.

Das *Benzogl-derivat* wird ähnlich wie das niedere Homologe gewonnen.

Es krystallisiert aus Alkohol oder Schwerbenzin in feinen, weißen Nadeln, die bei 84—85° schmelzen. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol; mäßig in warmem Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Petroläther. Der Körper läßt sich einige Wochen aufbewahren, zersetzt sich aber dann unter Gelbfärbung. Von Ammoniak wird er schwer verseift, etwas leichter durch Natronlauge, sehr rasch durch Mineralsäuren.

0,1167 g Subst.: 0,3144 g CO_2, 0,0698 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3$	Ber. C 73,7	H 6,6
	Gef. „ 73,5	„ 6,7.

[1]) B. 48, 1229 (1915). — Statt „16 ccm" absoluten Äther muß es dort „160 ccm" heißen.

[2]) A. 278, 116 (1894).

Digitized by Google

Semicarbazid-derivate aus Oxymethylen-cyclohexanon.

Disemicarbazon (VII). Gibt man unter guter Kühlung zu einer konz. wäßrigen Lösung von 2 Mol.-Gew. essigsaurem Semicarbazid 1 Mol.-Gew. Oxymethylen-keton in Alkohol, so scheidet sich das Disemicarbazon rasch aus. Da es in den meisten organischen Mitteln sehr schwer löslich ist, kann es durch Auskochen, am besten mit Aceton, von Beimengungen befreit werden. Über die Schmelzpunktsverhältnisse wurde bereits berichtet.

0,1154 g Subst.: 0,1912 g CO_2, 0,0712 g H_2O. — 0,0428 g Subst.: 13,2 ccm N (17°, 751 mm).

$C_9H_{16}O_2N_6$	Ber. C 45,0	H 6,7	N 35,0
	Gef. „ 45,2	„ 6,9	„ 35,2.

Durch kochenden Eisessig wird die Substanz in das Hydroindazol-carbonamid vom Schmelzp. 187° verwandelt; die gleiche Substanz entsteht sofort, wenn man zur heißen wäßrigen Lösung des Disemicarbazons einen Tropfen konz. Schwefelsäure gibt.

Semicarbazon des benzoylierten Oxymethylenketons (VI). 6,4 g Benzoat vom Oxymethylen-keton in 75 ccm Alkohol wurden unter Eiskühlung langsam mit einer konz. wäßrigen Lösung von 3,3 g Semicarbazid und 3,5 g Natriumacetat versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich unter geringer Erwärmung plötzlich ein Brei von Krystallen aus, die sofort abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Der Körper bildet feine, lange Nadeln und schmilzt, wenn man ihn in ein Bad, das gegen 190° warm ist, eintaucht, scharf bei 193° In Äther ist er unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

0,0782 g Subst.: 9,8 ccm N (12°, 754 mm).

$C_{15}H_{17}O_3N_3$	Ber. N 14,6	Gef. N 14,7.

1 g dieses Semicarbazons schlämmte man in Alkohol auf, fügte einige Tropfen verdünnter *Salzsäure* zu und ließ bei Zimmertemperatur stehen. Nach 6 Stdn. war alles in Lösung gegangen. Man ließ die Flüssigkeit eindunsten, verrieb den Rückstand mit Soda, um Benzoesäure zu entfernen, und krystallisierte den Rest aus Methylalkohol um. Der Körper erwies sich als das *labile Pyrazol-carbonamid* vom Schmelzp. 158°.

Digitized by Google

Bei einem anderen Versuch wurde die alkoholische Aufschlämmung des Semicarbazons mit *Eisessig* versetzt. Erst nach 24 Stdn. war völlige Lösung eingetreten. Das Reaktionsprodukt war in diesem Fall die *stabile*, bei 187° schmelzende Form des *Carbonamids*.

2 g Semicarbazon in 15 ccm Alkohol versetzte man mit 15 ccm 2n-Natronlauge und erwärmte das Gemisch. Als man darauf in einen Teil der Lösung bei −10° Kohlendioxyd einleitete, schied sich das *hochschmelzende Carbonamid* aus.

Tetrahydro-indazol-2-carbonamid (IV). Bei der ersten Darstellung dieses Körpers setzte man zu einer alkoholischen Lösung des Oxymethylen-ketons die berechnete Menge Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in Wasser hinzu. Nach einigem Stehen fiel ein reichlicher Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Eine weitere Ausscheidung erfolgte, als man das Filtrat mit Wasser und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzte. Die Gesamtausbeute an beiden Produkten, die man getrennt weiter behandelte, betrug 95 Proc. der Theorie.

Auf Grund der Schmelzpunktsprobe (S. 281) war zuerst die *labile* Form des Pyrazolderivates entstanden, deren in Lösung gebliebener Teil durch die Mineralsäure in das *stabile* Isomere verwandelt worden war.

Als man bei einem zweiten Versuch *salzsaures* Semicarbazid zur alkoholischen Lösung des Oxymethylen-ketons gab, schied sich sofort quantitativ das *labile* Carbonamid aus.

Man vermischte unter guter Kühlung alkoholische Lösungen von Oxymethylen-keton und freiem Semicarbazid — dargestellt nach Breuer[1]) —, verjagte den Alkohol unter vermindertem Druck und saugte die ausgeschiedene weiße Krystallmasse ab. Bei der Behandlung mit Aceton ergab sich, daß das Produkt ungefähr halb und halb aus *labilem* und *stabilem* Pyrazol-derivat bestand.

Die *labile* Form krystallisiert aus Methylalkohol in langen, dünnen Prismen und schmilzt bei 158°. In Aceton ist sie leicht löslich, in Äther mäßig, in Alkohol schwer, in Benzol sehr schwer.

0,1670 g Subst.: 0,3577 g CO_2, 0,1041 g H_2O. — 0,0674 g Subst.: 15,0 ccm N (14°, 746,5 mm).

[1]) B. 31, 2199 (1898).

Digitized by Google

$C_8H_{11}ON_3$	Ber. C 58,2	H 6,7	N 25,4
	Gef. „ 58,4	„ 7,0	„ 25,6.

Das *stabile* Isomere ist noch schwerer löslich in Alkohol und Benzol und so gut wie unlöslich in Äther und Aceton. Aus Äthylalkohol gewinnt man es in feinen Nadeln vom Schmelzp. 188°.

0,0864 g Subst.: 0,1841 g CO_2, 0,0532 g H_2O. — 0,1360 g Subst.: 30,3 ccm N (15°, 750 mm).

$C_8H_{11}ON_3$	Ber. C 58,2	H 6,7	N 25,4
	Gef. „ 58,1	„ 6,9	„ 25,6.

Um das *Zersetzungsprodukt*, das aus dem Carbonamid bei höherer Temperatur entsteht, in etwas größerer Menge zu erhalten, erhitzte man die Substanz in Nitrobenzol auf 200°. Gegen 160° begann die anfangs klare Lösung sich zu trüben, und bei höherem Erhitzen schied sich ein Pulver aus, das, heiß abfiltriert, mit Alkohol und Wasser gewaschen, getrocknet und dann ohne weitere Reinigung analysiert wurde.

0,1169 g Subst.: 33,2 ccm N (18°, 747 mm).

CONH	Ber. N 32,6	Gef. N 32,1.

Der Analyse zufolge war die Substanz *Cyanursäure*. Dazu stimmte, daß sie in Laugen löslich war, beim Erhitzen den stechenden Geruch der Cyansäure entwickelte und in sehr verdünnter ammoniakalischer Lösung mit Kupfersulfat den für jene Säure charakteristischen amethystfarbigen Niederschlag gab.

Semicarbazid-derivate aus Oxymethylen-methyl-cyclohexanon.

Mono-semicarbazon (entspr. VI). Zu 50 g Oxymethylenderivat in 100 g Alkohol gibt man unter mäßiger Kühlung in Anteilen eine konz. wäßrige Lösung von 40 g Semicarbazidchlorhydrat und 49 g kryst. Natriumacetat. Die Lösung färbt sich zuerst rötlich, trübt sich dann unter Abscheidung von Semicarbazon und nimmt zum Schluß eine grünliche Farbe an. Nach dem Stehen über Nacht kocht man das Rohprodukt, das bei etwa 187° zu schmelzen pflegt, mit Aceton aus, wodurch kleine Mengen des bicyclischen Carbonamids entfernt werden. Der Schmelzpunkt steigt dadurch auf 191—193°. Ausbeute: 85—91 Proc. d. Th. Zum Schluß kann der Körper aus Alkohol umkrystallisiert werden, aus dem er sich in feinen, weißen, hexagonalen Nadeln abscheidet. Schmelzp.[1]) 193° bzw. 203° (s. oben).

[1]) Die Schmelzpunkte der Semicarbazone, die meist gleichzeitig Zersetzungspunkte sind, hängen sehr von der Art des Erhitzens ab. Wo nichts anderes bemerkt ist, wurde bei unseren Schmelzpunktsbestimmungen über das ganze Temperaturintervall mäßig rasch erhitzt.

Digitized by Google

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Aceton, Benzol, Toluol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Nitrobenzol und Eisessig, durch den sie jedoch verändert wird. In alkoholischer Lösung ruft Eisenchlorid je nach der zugefügten Menge eine violette bis grüne Färbung hervor.[1])

0,1153 g Subst.: 0,2319 g CO_2, 0.0826 g H_2O.[2]) — 0,1463 g Subst.: 0,2951 g CO_2, 0,1038 g H_2O. — 0,0872 g Subst.: 16,6 ccm N (18°, 747 mm). — 0,0926 g Subst.: 17,5 ccm N (18°, 752 mm).

$C_9H_{15}O_2N_3$	Ber. C 54,8		H 7,7		N 21,3	
	Gef. „ 54,9	55,0	„ 8,0	7,9	„ 21,5	21,5.

Die *Benzoyl-verbindung* dieses Semicarbazons wurde einmal nach der Schotten-Baumannschen Methode, das andere Mal aus dem Benzoesäureester des Oxymethylen-ketons, wie das niedrigere Homologe gewonnen. Beide Präparate schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 186°. Unlöslich in Äther, Essigsäure, Benzol und Wasser, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in heißem Chloroform. Gegen verseifende Mittel verhält sich der Körper ähnlich wie die homologe Verbindung.

0,1053 g Subst.: 13,2 ccm N (18°, 749,5 mm).

$C_{16}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,2.

Disemicarbazon (entspr. VII). Als zu einer konz. wäßrigen Lösung von 11,2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 13,6 g kryst. Natriumacetat 7 g Oxymethylen-keton in Alkohol gegeben wurden, fielen nach einiger Zeit 5,3 g *Disemicarbazon* aus.

Auf Zusatz von Wasser zum Filtrat erhielt man 3 g des *stabilen Carbonamids* (s. unten) und aus der Mutterlauge von diesem Niederschlag durch einige Tropfen Schwefelsäure noch weitere 3 g derselben Verbindung. Zur Reinigung kochte man das rohe Disemicarbazon mit Aceton aus und krystallisierte es dann mehrfach aus heißem Wasser um.

Weiße, schiefwinklig abgeschnittene Prismen von dem bereits angegebenen Verhalten beim Schmelzen. In den meisten organischen Mitteln so gut wie unlöslich, wird aber von heißem Eisessig aufgenommen.

0,0722 g Subst.: 20,7 ccm N (13°, 747 mm).

$C_{10}H_{18}O_2N_6$ Ber. N 33,1 Gef. N 33,1.

7-Methyl-tetrahydro-indazol-2-carbonamid (entspr. IV). Die *labile* Form scheidet sich aus den bei der Darstellung des Mono-semicarbazons abfallenden Mutterlaugen auf Zusatz

[1]) Vgl. hierzu Claisen (A. 281, 343 [1894]), der verschiedene Eisensalze des Oxymethylen-camphers in fester Form abgeschieden hat.

[2]) Alle hier beschriebenen Semicarbazone sind schwer verbrennlich.

Digitized by Google

von Wasser aus und kann durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden. Schmelzp. 138°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1406 g Subst.: 0,3097 g CO_2, 0,0924 g H_2O. — 0,0940 g Subst.: 19,9 ccm N (20°, 731 mm).

$C_9H_{13}ON_3$	Ber. C 60,3	H 7,3	N 23,5
	Gef. „ 60,1	„ 7,4	„ 23,7.

Das *stabile* Isomere erhält man, wenn man die labile Form oder das monocyclische Semicarbazon in Eisessig mit Mineralsäuren erhitzt, oder wenn man auf das Oxymethylen-keton salzsaures Semicarbazid in Gegenwart freier Mineralsäure bei höherer Temperatur einwirken läßt.

Der Körper schmilzt bei 163° und ist im allgemeinen etwas schwerer löslich als die labile Form; beispielsweise bleibt er beim Schütteln eines Gemisches beider Substanzen mit viel kaltem Aceton allein ungelöst zurück. Zum Umkrystallisieren eignet sich besonders Methylalkohol. In Säuren und Alkalien ist er, wie das Isomere, unlöslich.

0,0744 g Subst.: 15,25 ccm N (16°, 753,5 mm).

$C_9H_{13}ON_3$ Ber. N 23,5 Gef. N 23,6.

Als 1,8 g *labiles* Carbonamid in Alkohol mit einer heißen ammoniakalischen Lösung von 1,7 g Silbernitrat versetzt wurden, fiel ein flockiger weißer Niederschlag aus, dessen Menge auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrte. Nach dem Waschen mit ammoniakalischem Wasser und Trocknen wurde eine Probe im Tiegel verglüht.

0,2842 g Subst.: 0,1283 g Ag.

$C_8H_{11}N_2Ag$ Ber. Ag 44,4 Gef. Ag 45,1.

Das gleiche *Silbersalz* des *7-Methyl-tetrahydro-indazols* entstand, als man die *stabile* Form des Carbonamids in derselben Weise behandelte.

Um umgekehrt das *Carbonamid aus dem Indazol aufzubauen*, versetzte man die Aufschlämmung von 2,5 g des Indazol-silbers in absolutem Äther unter Kühlung mit der äquivalenten Menge Harnstoffchlorid und schüttelte das Gemisch 2 Stdn. auf der Maschine. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein Gemisch der beiden Carbonamide. Das Rohprodukt zeigte, wenn auch unscharf, den doppelten Schmelzpunkt; nach einmaligem Umkrystallisieren war die Substanz rein und gab mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Digitized by Google

Tetrahydro-indazol (I).

Die nach den Angaben von Wallach[1]) dargestellte Base reinigt man am besten durch Destillation im Vakuum. Unter 14 mm Druck geht sie bei 151° als farbloses Öl über, das zu einem harten Krystallkuchen erstarrt.

Feine Nadeln aus Schwerbenzin. Schmelzp. 84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Das *Pikrat* fällt aus Äther erst nach heftigem Reiben, aus Alkohol sofort aus. In beiden Mitteln ist es schwer löslich. Aus Benzol scheidet es sich in feinen, leuchtend gelben Nadeln ab. Schmelzp. 155—156°.

Silbersalz. Scheidet sich sofort als weißer Niederschlag aus, wenn man zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Pyrazols, die mit der äquimolekularen Menge Ammoniak versetzt ist, eine Lösung von Silbernitrat in stark verdünntem heißen Alkohol unter kräftigem Schütteln zutropfen läßt. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in verdünnter Salpetersäure.

0,1219 g Subst.: 0,0572 g Ag.

$C_7H_9N_2Ag$ Ber. Ag 47,1 Gef. Ag 46,9.

2-Acetyl-derivat. Entsteht durch gelindes Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad und wird durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Farbloses Öl, das unter 15 mm Druck bei 130° siedet.

0,1710 g Subst.: 25,6 ccm N (18°, 749 mm).

$C_9H_{12}ON_2$ Ber. N 17,1 Gef. 17,0.

2-[*o-Nitrobenzoyl*]-*derivat.* Äquimolekulare Mengen Hydro-indazol und o-Nitrobenzoylchlorid wurden etwa 10 Min. auf 140—150° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Beim Verreiben mit Alkohol erstarrte das anfangs harzige Reaktionsprodukt krystallinisch und wurde nach der Behandlung mit Salzsäure und Soda mehrfach aus absolutem Äther umkrystallisiert.

Kleine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 129—130°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, Eisessig und Benzin, sehr schwer in Petroläther. Wasserhaltige Mittel verseifen den Körper leicht.

0,0804 g Subst.: 11,3 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 15,5 Gef. N 15,7.

Ließ man auf die Base in eiskaltem Pyridin oder auf eine gleichfalls stark gekühlte ätherische Aufschlämmung ihres Silbersalzes o-Nitrobenzoylchlorid einwirken, so entstand die gleiche Substanz.

---

[1]) A. a. O., S. 117.

Digitized by Google

7-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (entspr. 1).

Am vorteilhaftesten stellt man diese Verbindung dar, indem man das Oxymethylen-methyl-cyclohexanon in der oben angegebenen Weise, jedoch ohne zu kühlen, mit der äquimolekularen Menge Semicarbazid kondensiert, den Niederschlag nach dem Absaugen mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure 1:3 bis zur völligen Lösung kocht, die Base durch Ammoniak in Freiheit setzt und sie nach dem Trocknen ihrer ätherischen Lösung zum Schluß im Vakuum rektifiziert. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 75—85 Proc. d. Th.

Auch beim Schütteln einer Lösung von Oxymethylen-keton (7 g), Ätznatron (4 g) und Hydrazinsulfat (6,5 g) in eiskaltem Wasser scheidet sich bald das gleiche hydrierte Indazol aus.

Dickflüssiges Öl, das in einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther zu einer amorphen, weißen Masse erstarrt. $Sp._{12} = 152{,}8$ (F. g. i. D.).[1])

0,1764 g Subst.: 0,4544 g CO_2, 0,1486 g H_2O. — 0,1526 g Subst.: 28,15 ccm N (21°, 748,5 mm).

$C_8H_{12}N_2$	Ber. C 70,5	H 8,9	N 20,6
	Gef. „ 70,3	„ 9,1	„ 20,6.

Pikrat. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz einer Pikrinsäurelösung sofort nahezu quantitativ ab. Hellgelbe, rosettenförmig verwachsene Nädelchen. Läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Schmelzp. 151—152°.

Chlorhydrat. Dieses Salz fällt in kleinen, weißen Prismen aus, wenn man trocknen Chlorwasserstoff in eine Lösung des Indazols in absolutem Äther leitet. Es läßt sich auf dem Wasserbad trocknen und besitzt, wie die freie Base, einen intensiv bitteren Geschmack. In Alkohol und Chloroform löst es sich leicht, desgleichen in Wasser, wird aber dabei z. T. hydrolytisch gespalten; in Äther und Petroläther ist es unlöslich.

0,0521 g Subst.: 2,96 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_{13}NCl$	Ber. Cl 20,5	Gef. Cl 20,2.

Das *Perchlorat* der Base ist so leicht löslich, daß es nicht in reinem Zustand isoliert werden konnte.

Mit *Quecksilberchlorid* bildet das Indazol eine Verbindung, die in weißen Nädelchen krystallisiert.

Silbernitrat vereinigt sich mit der Base im Verhältnis 1:2; man wird

[1]) Angaben über Dichte und optische Konstanten einer Anzahl der in dieser Arbeit beschriebenen Körper sollen in einer späteren Zusammenstellung mitgeteilt werden.

Digitized by Google

daher der Verbindung nach Analogie des von Reychler[1]) untersuchten Silberammoniumnitrats $Ag(NH_4)_2NO_3$ die Formel $Ag(C_6H_{12}N_2)_2NO_3$ erteilen dürfen. Der Körper fällt beim Vermischen einer methylalkoholischen Lösung des Indazols mit einer Silbernitratlösung aus und läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren.

Feine, verfilzte, lichtempfindliche, weiße Nädelchen, die bei 132° schmelzen und sich bei 140° zersetzen. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Mitteln.

0,2131 g Subst.: 4,85 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{24}O_3N_2Ag$ Ber. Ag 24,4 Gef. Ag 24,6.

Silbersalz. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Hydroindazols mit der berechneten Menge Silbernitratlösung, die ein wenig überschüssiges Ammoniak enthält, so erhält man in quantitativer Ausbeute das Silbersalz als weißes, etwas lichtempfindliches Pulver, das man gründlich erst mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht und an der Luft trocknet. Arbeitet man in der Kälte, so entsteht die in Äther und Benzol lösliche Modifikation des Salzes. Dunstet man eine solche Lösung bald nach ihrer Herstellung ein, so kann der Rückstand wieder in Lösung gebracht werden. Läßt man dagegen die Lösung stehen, so trübt sie sich nach etwa 2 Tagen, indem sich die unlösliche Modifikation abzuscheiden beginnt. Beim Kochen der Lösung oder Kratzen mit einem Glasstab erfolgt diese Umwandlung in wenigen Minuten.

Daß es sich nicht um eine kolloidale Lösung handelt, ergab die Untersuchung unter dem Ultramikroskop, denn die ätherische Lösung war annähernd optisch leer.

Das Molekulargewicht des löslichen Silbersalzes suchte man durch Messung der Tension seiner ätherischen Lösung zu bestimmen. Die erhaltenen Werte sprechen unter Berücksichtigung der Fehlerquellen für das *einfache* Molekulargewicht.[2])

0,1277 g ätherlösliches Salz: 0,0570 g Ag. — 0,1138 g ätherunlösliches Salz: 0,0503 g Ag.

$C_6H_{11}N_2Ag$ Ber. Ag 44,4 Gef. Ag 44,6 44,2.

2-*Phenyl-carbonamid*, $CH_3.C_6H_7\langle{}^{CH}_{N}\rangle N.CO.NH.C_6H_5$. 1,4 g Hydroindazol wurden mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat (1,2 g) ungefähr 10 Stdn. in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Das anfangs harzige Reaktionsprodukt wurde bei andauerndem Verreiben mit absolutem Alkohol nach 3 Stdn. krystallinisch und ließ sich nunmehr aus Petroläther umkrystallisieren.

Derbe, weiße Prismen vom Schmelzp. 70°. Mäßig löslich in Alkohol und Petroläther.

0,1029 g Subst.: 15,4 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{15}H_{17}ON_3$ Ber. N 16,5 Gef. N 16,7.

[1]) C. 1904, I, 252.

[2]) Näheres s. Heidenreich, Dissertation Marburg 1922. S. 22 ff., 67 ff.

Digitized by Google

2-[o-Nitrobenzoyl]-derivat. Darstellung nach verschiedenen Methoden. Isomerie wurde nicht beobachtet.

Die leicht verseifbare Substanz krystallisiert aus absolutem Äther in sechsseitigen Blättchen, die bei 104—107° schmelzen. In Benzol leicht löslich, mäßig in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

0,0922 g Subst.: 12,5 ccm N (20°, 740 mm),

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,7 Gef. N 15,1.

Alkyl-derivate des Tetrahydro-indazols.

Die Darstellung dieser Substanzen durch Alkylierung der Stammsubstanz in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkali wurde in der gleichen Weise wie bei früheren Versuchen[1]) durchgeführt.

Methyl-derivate. 1. Als man 2 g *Hydro-indazol* mit der 3fachen Menge *Jodmethyl* 15 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt hatte, erhielt man 0,8 g Ausgangsmaterial unverändert zurück. Daneben war ein Produkt entstanden, dessen *Pikrat* trotz häufigen Umkrystallisierens unscharf zwischen 130° und 137° schmolz. Es lag also offenbar ein Gemisch der beiden Methylderivate vor, das sich nicht zerlegen ließ.

2. Zu dem gleichen Ergebnis führte die Methylierung in Gegenwart von *Alkali.*

3. Zu einer Lösung von 11 g Oxymethylen-cyclohexan in 30 ccm Alkohol ließ man bei 0° 13 g schwefelsaures Methylhydrazin in 20 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser langsam zutropfen. Nach 6 Stdn. machte man alkalisch und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Bei der fraktionierten Destillation gingen 9 g Öl unter 12 mm Druck konstant bei 102° über. Das Pikrat dieses Produktes bestand zum größten Teil aus dem Salz des *2-Methyl-derivats*; durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure konnte dieses Pikrat, wenn auch unter großen Verlusten, in reinem Zustand gewonnen werden. Die Reindarstellung des beigemengten Isomeren gelang nicht.

Ein Kondensationsversuch mit Oxymethylen-derivat und *freiem* Methylhydrazin verlief ähnlich.

2-Methyl-tetrahydro-indazol. Zur Darstellung etwas größerer Mengen dieser Substanz kondensierte man 8 g Benzoylderivat des Oxymethylen-ketons (in 50 ccm Alkohol und 30 ccm

[1]) Vgl. z. B. B. 53, 1196 ff. (1920); 54, 1754 ff. (1921).

Digitized by Google

Äther) mit 1,6 g Methylhydrazin, indem man eine Lösung dieser Base in einem geringen Überschuß verdünnter Essigsäure langsam zutropfen ließ. Nach 5 Stdn. gab man in Wasser und zog häufig mit Äther aus, da das methylierte Pyrazolderivat in Wasser ziemlich löslich ist. Etwa noch vorhandenes Benzoylderivat konnte durch Schütteln mit Natronlauge zerstört werden. Zum Schluß wurde im Vakuum rektifiziert. Die Ausbeute betrug 40 Proc. d. Th.

Die Base ist ein farbloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 103°, unter 9 mm bei 93—94° siedet.

0,1211 g Subst.: 22,3 ccm N (22°, 750 mm).

$C_8H_{12}N_2$ Ber. N 20,6 Gef. N 20,5.

Das *Pikrat* der Base fällt aus Äther oder Alkohol in flachen, glasglänzenden, gelben Nadeln aus, die bei 166,5—167,5° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol und kaltem Benzol.

1,2-Dimethyl-tetrahydro-indazoliumjodid. Aus 2,2 g Methyl-hydroindazol und 6,5 g Jodmethyl, die 8 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt wurden, gewann man 4,5 g Anlagerungsprodukt. Zur Reinigung nahm man es in absolutem Alkohol auf und fällte es durch trocknen Äther.

Kleine Kryställchen vom Schmelzp. 152—153°. Leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol, unlöslich in Äther.

0,3705 g Subst.: 0,3138 g AgJ.

$C_9H_{15}N_2J$ Ber. J 45,6 Gef. J 45,8.

Das Salz ist verhältnismäßig recht beständig, denn es zersetzt sich erst bei 200—210°. Zur vollständigen Spaltung erhitzte man es unter 60 mm Druck auf 220° und rektifizierte das entstandene Methylhydroindazol zweimal. Der unscharfe, tief liegende Schmelzpunkt des Pikrats zeigte an, daß ein Gemisch von 1- und 2-Derivat vorlag.

Äthyl-derivate.

2-Äthyl-tetrahydro-indazol. Aus 3 g Hydroindazol und 12 g Bromäthyl, die 8 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt wurden, erhielt man 2,3 g reines 2-Äthyl-derivat, das unter 15 mm Druck bei 118° als farbloses Öl überging und ein einheitliches Pikrat lieferte.

0,0838 g Subst.: 0,2206 g CO_2, 0,0714 g H_2O. — 0,1192 g Subst.: 19,4 ccm N (19°, 754 mm).

Digitized by Google

$C_9H_{14}N_2$	Ber. C 71,9	H 9,4	N 18,7
	Gef. „ 71,8	„ 9,5	„ 18,5.

Das *Pikrat* bildet glasglänzende, hellgelbe Blättchen und flache Nadeln, die bei 150,5—151,5° schmelzen. Es ist in Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich, in Aceton leicht.

1-Äthyl-tetrahydro-indazol. Eine Lösung von 6 g Pyrazolbase, 1 g Natrium und 6 g Bromäthyl in 15 ccm absolutem Alkohol reagierte nach 2stündigem Kochen neutral. Als das Reaktionsprodukt in stark verdünnter ätherischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt wurde, fielen sofort 6 g eines Pikrats aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des 2-Derivates, 151°, zeigte. Aus dem auf die Hälfte eingeengten Filtrat schied sich über Nacht ein zweites Pikrat aus, das konstant bei 103—104° schmolz.

Das aus diesem Pikrat in Freiheit gesetzte *1-Äthyl-derivat* siedete unter 14 mm Druck bei 111° und war, wie das Isomere, ein farbloses Öl.

0,1243 g Subst.: 0,3265 g CO_2, 0,1071 g H_2O. — 0,1344 g Subst.: 22,3 ccm N (16°, 744 mm).

$C_9H_{14}N_2$	Ber. C 71,9	H 9,4	N 18,7
	Gef. „ 71,7	„ 9,6	„ 18,8.

Das *Pikrat* vom Schmelzp. 103—104° krystallisiert aus Alkohol in feinen, dunkelgelben Nadeln; es ist in Benzol leicht löslich, in Alkohol und Benzin schwer.

1,2-Diäthyl-tetrahydro-indazolium-jodid. 0,5 g 1-Äthyl-derivat und 1,5 g Jodäthyl wurden 16 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Man nahm das Reaktionsprodukt in wenig Alkohol auf und dampfte die Lösung auf dem Wasserbad ein. Der Rückstand blieb anfangs ölig; durch Fällen mit absolutem Äther konnte jedoch das Jodid aus seiner Lösung in absolutem Alkohol krystallinisch erhalten werden. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens lag der Schmelzpunkt des Salzes konstant bei 98—99°.

Die Substanz ist unlöslich in Äther und Benzin, mäßig löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Aus 1 g 2-Äthyl-derivat und 3 g Jodäthyl wurden in der gleichen Weise 1,3 g desselben Körpers erhalten.

0,2014 g Subst.: 0,1550 g AgJ

$C_{11}H_{19}N_2J$	Ber. J 41,5	Gef. J 41,6.

Digitized by Google

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur spaltete das Salz zunächst Jodäthyl ab; dann destillierte bei 198—200° ein Gemisch der beiden Äthyl-hydroindazole über, die mit Hilfe ihrer Pikrate getrennt wurden.

Benzyl-derivate.

Darstellung in Gegenwart von Alkali. 5 g Hydroindazol, 1,5 g Natrium und 10 g Benzylchlorid in 20 ccm absolutem Alkohol kochte man 1 Stde. auf dem Wasserbad und arbeitete die dann bereits neutral reagierende Flüssigkeit auf. Aus der Lösung der Reaktionsprodukte in der 80fachen Menge Äther schieden sich auf Zusatz der berechneten Menge Pikrinsäure sofort 7,5 g Pikrat ab. Aus dem Filtrat, das nicht eingeengt wurde, fielen über Nacht 3 g des isomeren Pikrates aus. Beide Salze haben nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse, doch scheidet sich das 1-Derivat rascher ab, als das Isomere. Man erhält die beiden Substanzen daher sofort fast rein, wenn man die Lösung, aus der die erste Verbindung ausgefallen ist, noch warm absaugt, ehe die Abscheidung der zweiten beginnt. Wiederholung dieser Operation führt zu den ganz reinen Salzen, aus denen man dann die zugehörigen Basen gewinnt.

Das *1-Benzyl-tetrahydro-indazol* ist ein farbloses Öl und siedet unter 10 mm Druck bei 172°.

0,0881 g Subst.: 10,35 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,2.

Das 1-Benzyl-derivat löst sich in doppelt normaler Salzsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser nicht sogleich wieder aus. Sein *Perchlorat* ist in Äther und Benzin unlöslich, mäßig löslich in Benzol, spielend leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in kräftig gelben, großen, flachen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln und schmilzt bei 128—129°. Es ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Das *2-Benzyl-tetrahydro-indazol* ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet unter 10 mm Druck bei 177°.

0,1214 g Subst.: 13,9 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,3.

Benzylierung ohne Alkali. 1 g Hydroindazol wurde 30 Stdn. mit der berechneten Menge Benzylchlorid auf dem

Digitized by Google

Wasserbad erwärmt. Die Aufarbeitung ergab 2,1 g *2-Pikrat* und 1 g *1-Pikrat.*

Als 1,3 g Pyrazol mit der gleichen Menge Benzylchlorid im Ölbad erhitzt wurden, trat bei 140° plötzlich eine lebhafte Reaktion ein, bei der die Temperatur des Gemisches um 20° stieg. Es wurde darauf noch 20 Minuten auf 140° erhitzt und dann aufgearbeitet. Man erhielt 5,5 g des Pikrates vom *2-Benzyl-derivat*; das isomere Pikrat wurde nicht gefunden.

Silbersalz und Benzyljodid. 2,5 g Hydroindazol-silber und 2,2 g Benzyljodid wurden in 10 ccm Äther 8 Stdn. geschüttelt. Als der beißende Geruch des Jodids verschwunden war, fällte man das Filtrat von Jodsilber mit Pikrinsäure. Das Reaktionsprodukt bestand aus dem *2-Pikrat*, doch war auch noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden.

Oxymethylen-keton und salzsaures Benzylhydrazin. Zu einer stark gekühlten Lösung von 6 g Keton in 50 ccm Alkohol ließ man eine etwa 30° warme alkoholisch-wäßrige Lösung von 8 g salzsaurem Benzylhydrazin so langsam tropfen, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Nach 8 Stdn. wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, in Äther aufgenommen und in die Pikrate verwandelt. Die Ausbeute betrug ungefähr 50 Proc. d. Th., etwas mehr als die Hälfte war 2-Derivat.

Benzoyl-derivat des Oxymethylen-ketons und essigsaures Benzylhydrazin.

Eine Lösung von 2,2 g Ester in 5 ccm Eisessig wurde unter Kühlung mit essigsaurem Benzylhydrazin — entsprechend 1,2 g freier Base — im gleichen Mittel versetzt. Nach 12 Stdn. arbeitete man das Gemisch auf und erhielt 1,6 g *2-Pikrat*, daneben aber, wohl infolge partieller Verseifung, eine geringe Menge des *1-Isomeren*. Die Ausbeute, die nur etwa 50 Proc. d. Th. betrug, hatte vermutlich unter der großen Menge Eisessig gelitten, die nötig war, um das essigsaure Benzylhydrazin in Lösung zu halten.

1-Äthyl-1-benzyl-tetrahydro-indazolium-jodid.

a) 1,5 g *1-Benzyl*-derivat und 3 g Jod*äthyl* wurden 8 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Das in guter Ausbeute erhaltene Salz wurde mehrfach aus absolut alkoholischer Lösung durch Äther gefällt und schmolz dann konstant bei 127—128°. Es zeigt die üblichen Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze.

Digitized by Google

b) Das gleiche Produkt entstand, als man 1,5 g *1-Äthyl*-derivat mit 2 g *Benzyl*jodid 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzte.

0,2025 g Subst.: 0,1281 g AgJ.

$C_{16}H_{21}N_2J$ Ber. J 34,5 Gef. J 34,2.

Als man das Salz auf hohe Temperatur erhitzte, trat der scharfe Geruch des Benzyljodids auf. Aus der ätherischen Lösung des Destillats schied sich auf Zusatz von Pikrinsäure nach kurzer Zeit ein Pikrat aus, das an Schmelz- und Mischschmelzpunkt als reines *2-Äthyl-hydro-indazol*-pikrat erkannt wurde. Auch bei weiterem Eindunsten des Filtrates konnte nichts anderes gefunden werden.

2-Äthyl-2-benzyl-tetrahydro-indazolium-jodid.

a) Als 1,5 g *2-Benzyl*-derivat und 4,5 g Jod*äthyl* im Rohr auf 100° erhitzt wurden, hatte sich schon nach 3 Stdn. eine Krystallmasse abgeschieden, die sich bei weiterem Erhitzen nicht vermehrte. Man verjagte das überschüssige Jodäthyl und reinigte das Salz in bekannter Weise mit Alkohol und Äther. Die Ausbeute war fast theoretisch.

Der Körper schmilzt bei 138—139°. Seine Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Isomeren.

0,2072 g Subst.: 0,1321 g AgJ.

$C_{16}H_{20}N_2J$ Ber. J 34,5 Gef. J 34,5.

b) 1,5 g *2-Äthyl*-derivat und 2 g *Benzyl*jodid wurden 3 Stdn. unter Quecksilberverschluß auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt (3 g) war identisch mit dem Salz vom Schmelzp. 139°.

Bei der trocknen Destillation wurde erst Benzyljodid abgespalten, dann ging eine Base über, die mit Pikrinsäure reines Pikrat vom *2-Äthyl-hydro-indazol* lieferte.

Um die Zersetzung weniger gewaltsam zu gestalten, kochte man das Jodid, das sich gegen 200° zersetzt, mit Nitrobenzol. Nach dem Erkalten versetzte man die durch Jod braun gefärbte Lösung mit dem gleichen Volumen Äther und schüttelte mit Wasser durch. Da dieser Auszug beim Eindampfen keinen Rückstand hinterließ, war die Zersetzung vollständig. Nun entzog man der ätherisch-nitrobenzolischen Lösung durch starke Salzsäure die Pyrazol-base, setzte sie durch Natronlauge in Freiheit und führte sie in das Pikrat über. Wieder erhielt man nur das *2-Pikrat*, jedoch in wesentlich besserer Ausbeute als bei dem ersten Versuch.

Digitized by Google

Alkyl-derivate des 7-Methyl-tetrahydro-indazols.

2,7-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol.

a) Durch direkte Methylierung. Sowohl beim Erhitzen von Methyl-hydroindazol und Jodmethyl im Rohr auf 100°, wie beim Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung mit Alkali erhielt man neben unverändertem Ausgangsmaterial als Hauptprodukt eine Base, die in stark verdünnter ätherischer Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure fast augenblicklich ein *Pikrat* fallen ließ, das aus Methylalkohol in gelben Nädelchen krystallisierte und bei 123—125° schmolz. Ein isomeres Pikrat war nicht entstanden.

Will man aus diesem Pikrat die Base zurückgewinnen, so ist zu beachten, daß diese in Wasser ziemlich löslich ist: man muß daher 8—10 mal mit Äther ausziehen.

Eine Reihe von Versuchen, bei denen die Menge des Natriums und die Konzentration variiert wurden, zeigte, daß die Ausbeute an Dimethyl-derivat mit der Konzentration steigt.

b) Aus dem benzoylierten Oxymethylen-keton. Zu einer Lösung von 12,2 g Benzoat in einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Äther gab man in kleinen Anteilen 3 g Methylhydrazin, das mit ein paar Tropfen Essigsäure schwach angesäuert war. Nach einigen Stunden fügte man etwas Wasser hinzu, schüttelte die ätherische Schicht mit Natronlauge, um etwa unverbrauchtes Benzoat zu zerstören, trocknete und rektifizierte. Die Ausbeute betrug 4,4 g = 59 Proc. d. Th.

Das Produkt siedete ziemlich konstant und erwies sich durch sein Pikrat als identisch mit den durch Methylierung gewonnenen Präparaten.

c) Aus Oxymethylen-keton. Am bequemsten gewinnt man die Base, wenn man eine alkoholisch-wäßrige Lösung äquimolekularer Mengen von Oxymethylen-keton und schwefelsaurem Methylhydrazin über Nacht stehen läßt, dann alkalisch macht und das Reaktionsprodukt mit Äther auszieht. Aus 7 g Keton wurden 5,6 g Base, d. h. 75 Proc. d. Th. gewonnen.

Das *2,7-Dimethyl-tetrahydro-indazol* ist ein farbloses, an Grenzflächen schwach bläulich fluorescierendes Öl, das unter 13 mm Druck bei 111° siedet. In den meisten organischen Mitteln ist es leicht löslich.

Digitized by Google

0,1514 g Subst.: 25,2 ccm N (20°, 744 mm).

$C_9H_{14}N_2$ Ber. N 18,7 Gef. N 18,5.

2-Äthyl-7-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol.

Die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Äthylierungsversuche mit und ohne Alkali lieferten sämtlich in guter Ausbeute eine Substanz, die durch Pikrinsäure restlos in ein *Pikrat* vom Schmelzp. 101—102° übergeführt wurde. Anzeichen für die Bildung eines zweiten Pikrates wurden nicht beobachtet.

Dieses Pikrat krystallisiert aus Alkohol in gelben, schiefwinkligen Prismen. In Aceton, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther.

Das *Äthyl-methyl-hydroindazol* ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, das von den meisten organischen Mitteln leicht, von Wasser etwas aufgenommen wird. $Sp_{10} = 108{,}5°$ (F. g. i. D.).

0,1243 g Subst.: 0,3333 g CO_2, 0,0112 g H_2O. — 0,1334 g Subst. 19,8 ccm N (13°, 748,5 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$	Ber. C 73,1	H 9,8	N 17,1
	Gef. „ 73,2	„ 10,1	„ 17,2.

Jodmethylat. Man erhitzte 3 g der äthylierten Base mit 10 g Jodmethyl 8 Stdn. im Rohr auf 100°. Nach einigem Stehen im Vakuumexsiccator wurde das anfangs harzige Reaktionsprodukt fest. Man löste es in Wasser, entfernte Nebenprodukte durch Äther, dampfte zur Trockne und krystallisierte den Rückstand mehrfach aus einem Gemisch von absolutem Äther um.

Feine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 102—103°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther.

0,2989 g Subst.: 0,2278 g AgJ.

$C_{11}H_{19}N_2J$ Ber. J 41,5 Gef. J 41,2.

Bei hoher Temperatur zerfiel das Salz in *Jodmethyl* und ein Öl, das an seinem Pikrat als das *2-Äthyl-7-methyl-hydroindazol* erkannt wurde.

2-Benzyl-7-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol.

a) Durch Benzylierung ohne Alkali. 5,4 g Base und 12 g Benzylchlorid wurden $1\frac{1}{2}$ Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Die Aufarbeitung lieferte neben unverändertem Ausgangsmaterial in etwa 50-proc. Ausbeute ein dickes Öl, das unter 12 mm Druck bei 181—183° siedete.

Digitized by Google

Als man bei einem zweiten Versuch das Gemisch im Ölbad erhitzte, trat bei 150° eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Salzsäure ein. Als diese nach $^1/_2$ Stde. beendet war, arbeitete man auf. Die Ausbeute an Benzylderivat betrug 87 Proc. d. Th.

b) Durch Benzylierung in Gegenwart von Alkali. Sie verlief ungefähr wie der unter a) mitgeteilte erste Versuch.

c) Aus benzoyliertem Oxymethylen-keton und Benzyl-hydrazin. Zu einer Lösung von 5 g des Esters in 10 ccm Eisessig fügte man eine wäßrige Lösung von 3,2 g salzsaurem Benzyl-hydrazin und 3 g Natriumacetat und ließ über Nacht stehen. Es hatte sich ein Öl ausgeschieden, dessen Menge sich auf Zusatz von überschüssigem Alkali vermehrte. Die weitere Aufarbeitung lieferte 50 Proc. der theoretischen Ausbeute an Benzylderivat. Das Zwischenprodukt, das Benzylhydrazon des Ketons, konnte nicht gefaßt werden.

Die Reindarstellung der benzylierten Base bot Schwierigkeiten, da die Verbindung keine für diesen Zweck brauchbaren Salze lieferte. Auch zersetzte sich die Base bei der gewöhnlichen Vakuumdestillation etwas. Man trieb daher das gelbliche Öl zunächst im Vakuum mit gespanntem Wasserdampf über, wobei es völlig farblos wurde, und fraktionierte es dann unter einem Druck von 3 mm. Ein kleiner Vorlauf erwies sich als Ausgangsmaterial, die Hauptmenge, die bei 152° überging, durfte auf Grund der optischen Untersuchung als rein angesehen werden.

Das *2-Benzyl-7-methyl-hydroindazol* ist ein farbloses, zähflüssiges Öl, das sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln löst, in Wasser aber unlöslich ist.

0,1215 g Subst.: 13,8 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{15}H_{18}N_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,7.

Jodmethylat. Das Salz wurde durch eintägiges Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 100° gewonnen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Filtrat erhielt man durch Zusatz von Äther noch eine weitere Menge.

Weiße, derbe, sechsseitige Täfelchen, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

0,1704 g Subst.: 0,1090 g AgJ.

$C_{16}H_{21}N_2J$ Ber. J 34,5 Gef. J 34,6.

Digitized by Google

Die gleiche Verbindung wurde in analoger Weise aus dem 2,7-Dimethyl-hydroindazol und Benzyljodid gewonnen.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zerfiel der Körper in *Jodbenzyl* und das *2,7-Dimethyl-derivat.*

1- und 2-Phenyl-tetrahydro-indazol.

Oxymethylen-keton und essigsaures Phenylhydrazin. Eine Mischung von 5,4 g Phenylhydrazin, 6 g Eisessig und dem gleichen Volumen Alkohol ließ man unter Kühlung zu einer Lösung von 6,3 g Oxymethylen-cyclohexanon in 10 ccm Alkohol tropfen. Nach 2 Stdn. verdünnte man mit Wasser, trocknete das ausgeschiedene Öl in Äther über Pottasche und destillierte es zum Schluß im Vakuum. Unter 11 m Druck gingen bei 174° 6,5 g eines farblosen Öles über, das einheitlich erschien, jedoch zwei verschiedene *Pikrate* lieferte. Zur Trennung fügte man zu einer sehr verdünnten ätherischen Lösung des Basengemisches Pikrinsäure und filtrierte ab, sobald sich den rasch ausfallenden hellgelben Nadeln des 1-Derivates dunklere Krystalle des 2-Isomeren beizumengen begannen.

Oxymethylen-keton und salzsaures Phenylhydrazin. Als man zu einer Lösung von 6,3 g Keton in 20 ccm Alkohol eine verdünnte alkoholisch-wäßrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin gab und die Temperatur nicht über 0° steigen ließ, schied sich ein Öl aus, dessen Menge langsam zunahm. Nach 12 Stdn. fügte man Wasser zu, nahm das Öl in Äther auf und fällte mit der berechneten Menge Pikrinsäure aus. Man erhielt 10 g des hellgelben Pikrates der *1-Verbindung*; 2-Pikrat trat nicht auf.

Als der Versuch bei 40° wiederholt wurde, konnten aus der Mutterlauge des 1-Pikrates neben Pikrinsäure Spuren des 2-Derivates isoliert werden. Über die Umsetzung von *Oxymethylen-keton* mit *freiem Phenylhydrazin* vgl. S. 287.

Aus den reinen Pikraten setzte man die Basen durch Natronlauge in Freiheit; nach der Destillation im Vakuum erstarrten beide rasch und wurden aus Leichtbenzin oder Petroläther umkrystallisiert.

1-Phenyl-derivat. Kleine, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 58—59°. $Sp._{10} = 178°$. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

Digitized by Google

0,1144 g Subst.: 14,55 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{13}H_{14}N_2$ Ber. N 14,1 Gef. N 14,3.

Pikrat: leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Benzol. Aus Benzol krystallisiert es in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 125—126°.

Das *Perchlorat* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, mäßig in Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzin.

2-Phenyl-derivat. Derbe Prismen vom Schmelzp. 48,5° bis 49,5°. $Sp._{10} = 177°$. Gleichfalls in allen organischen Mitteln leicht löslich.

0,1800 g Subst.: 22,1 ccm N (15°, 748 mm). — 0,0925 g Subst.: 11,0 ccm N (12°, 753 mm).

$C_{13}H_{14}N_2$ Ber. N 14,1 Gef. N 14,1 13,9.

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, aus Benzol in kurzen, derben Nadeln. Schmelzp. 126,5—127,5°. Seine Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen das 1-Derivates.

Das *Perchlorat* ähnelt in seinen Löslichkeitsverhältnissen ebenfalls der isomeren Verbindung.

Benzoyl-oxymethylen-keton und Phenylhydrazin. Eine Lösung von 3,3 g Benzoat in 50 ccm Alkohol und 10 ccm Äther wurde mit einer Mischung von 1,7 g Phenylhydrazin, 3 ccm Eisessig und 3 ccm Alkohol versetzt. Das Kondensationsprodukt fiel sofort in schönen, weißen Nadeln aus, die sich beim Abfiltrieren und Trocknen schwach gelb färbten. Aus Methylalkohol krystallisiert der Körper in langen Nadeln, aus Schwerbenzin in kürzeren, gelblichen Nädelchen. Es schmilzt ungefähr bei 80°; genau ließ sich der Schmelzpunkt nicht feststellen, da die Substanz sich beim Erwärmen rasch verändert.

0,1218 g Subst.: 9,2 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,8 Gef. N 8,8.

Auf dem Wasserbad schmilzt dieses *Phenylhydraxon* des *Benzoyl-oxymethylen-ketons* sofort zu einer rötlichen Masse zusammen und spaltet Benzoesäure ab. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich der Körper an der Luft mehr oder weniger rasch in der gleichen Weise. Dem Gemisch der Zersetzungsprodukte wurde die *Benzoesäure* durch Soda entzogen; die ätherische Lösung des Rückstandes ließ auf Zusatz von Pikrinsäure reines *Pikrat* des *2-Phenyl-hydroindazols* fallen.

Ohne vorherige Isolierung des Zwischenproduktes erhält man die gleiche Substanz, wenn man den Benzoesäureester des Oxymethylen-ketons in Eisessig mit der äquivalenten Menge essigsauren Phenylhydrazins versetzt, den zunächst sich abscheidenden Körper wieder in Lösung gehen läßt, nach 2 Stdn. das Reaktionsprodukt durch Wasser abscheidet, in Äther aufnimmt und dann mit Pikrinsäure ausfällt.

Digitized by Google

Methylphenyl-hydrazone.

Methylphenylhydrazon des 2-Keto-cyclohexyl-formaldehyds (X) oder 1-Methylphenylhydrazidomethen-cyclohexanon-(2) (XI).

7,5 g Oxymethylen-keton und 7,5 g *as*-Methyl-phenylhydrazin, das mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt war, wurden bei 0° in alkoholisch-wäßriger Lösung zusammengegeben. Nach 7 Stdn. fügte man Wasser zu, nahm die Reaktionsprodukte in Äther auf, schüttelte den Auszug mit Natronlange durch und dampfte den Äther ab. Es hinterblieb ein zähflüssiges Öl, das beim Verreiben mit Äther und Schwerbenzin fest wurde. Zur Reinigung wurde die Substanz mit Methylalkohol ausgekocht.

Dieses *Hydrazon* oder *Hydraxid* ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzin; mäßig in Äther, heißem Aceton, Eisessig und Essigester; leicht in heißem Benzol. Weder von Säuren, noch von Laugen wird es aufgenommen. Schmelzp. 170—171°.

0,1342 g Subst.: 0,3584 g CO_2, 0,0940 g H_2O. — 0,0973 g Subst.: 10,8 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$	Ber.	C 73,0	H 7,9	N 12,2
	Gef.	„ 72,9	„ 7,8	„ 12,2.

Hydrat des Methyl-phenylhydrazons der 2-Keto-cyclohexanon-1-carbonsäure (entsprechend XII).

Diese Substanz fiel aus dem erwähnten alkalischen Auszug durch Säure aus und konnte aus Alkohol oder Eisessig oder einem Gemisch von Benzol und Schwerbenzin umkrystallisiert werden.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol; schwer in Wasser und Schwerbenzin. Sie krystallisiert in feinen Nadeln, die bei 123—124° schmelzen.

0,1332 g Subst.: 0,3128 g CO_2, 0,0894 g H_2O. — 0,1050 g Subst.: 10,3 ccm N (24°, 745 mm). — 0,2290 g Subst.: 8,6 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_{14}H_{20}O_3N_2$	Ber.	C 63,6	H 7,6	N 10,7	Äqu.-Gew. 264
	Gef.	„ 64,1	„ 7,5	„ 10,7	„ 266.

Hydrat des Methyl-phenylhydrazons vom 1-Formyl-cyclohexanon-(2) (XII).

Der eben beschriebene Versuch wurde wiederholt, jedoch bei Zimmertemperatur und ohne Zusatz von Säure. Die Aufarbeitung war die gleiche. Bemerkt sei, daß zur Entfernung

Digitized by Google

unverbrauchten Oxymethylen-ketons aus dem ätherischen Auszug einmaliges Durchschütteln mit Natronlauge genügt. Zwar findet man, daß bei mehrfachem Durchschütteln regelmäßig noch etwas in die Lauge hineingeht, doch ist dies die oben beschriebene Säure, die sich bei dieser Behandlung aus dem Aldehyd bildet. Auch bei diesem Versuch blieb nach dem Verdunsten des Äthers eine zähflüssige Masse zurück. Man verrieb mit Aceton, das den Körper mit der freien Aldehydgruppe leicht aufnahm, während das Keton vom Schmelzp. 171° ungelöst blieb. Auf Zusatz von Alkohol zum Filtrat schied sich dann der Aldehyd in fast reinem Zustand ab.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen Nädelchen und schmilzt nur wenig höher als die zugehörige Säure, nämlich bei 125—126°. In Alkohol ist er schwer löslich, leicht in Äther, Aceton, Benzol und Schwerbenzin. Als Aldehyd rötet die Substanz fuchsinschweflige Säure.

0,0983 g Subst.: 10,2 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{14}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 11,3 Gef. N 11,5.

Zur Überführung in die *Säure* erwärmt man eine alkoholische Aufschlämmung der Verbindung mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd bis alles gelöst ist; säuert man dann an, so fällt die reine Säure aus.

2-Phenyl-7-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol.

Als man 10 g benzoyliertes Oxymethylen-keton in Alkohol mit einer Lösung von 4,3 g Phenylhydrazin in 50-proc. Essigsäure versetzte, fiel nach einiger Zeit das *Phenylhydrazon* als schwach gelb gefärbter Niederschlag aus. Die Menge betrug 3,8 g oder 28 Proc. d. Th. Der empfindliche Körper ließ sich in der Weise umkrystallisieren, daß man ihn in warmem Aceton löste, Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzte und dann die Flüssigkeit eindunsten ließ.

Das *Phenylhydrazon* schmilzt bei etwa 125°, sintert aber bereits vorher, da es sich in das Phenyl-indazol verwandelt. Die Verbindung ist wenig löslich in Alkohol, Äther und Benzin, leicht in Aceton und Chloroform.

0,0900 g Subst.: 6,6 ccm N (11°, 752 mm).

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 8,4 Gef. N 8,6.

Saugt man das Phenylhydrazon nach seiner Ausscheiduug nicht bald ab, so verschwindet der Niederschlag wieder, indem sich das hydrierte Phenyl-indazol bildet. Augenblicklich tritt die Umwandlung auf Zusatz von Mineralsäure ein, ebenso beim Erwärmen auf dem Wasserbad.

Bei dem oben beschriebenen Versuch war die Hauptmenge des Hydrazons bereits in das Phenyl-hydroindazol übergegangen.

Digitized by Google

Zur Vervollständigung der Reaktion ließ man über Nacht stehen, nahm das abgeschiedene schwere, braune Öl nach Zusatz von Lauge in Äther auf, destillierte den Äther ab und erwärmte die Lösung des Rückstandes in konz. Salzsäure mit Kupfersulfat, um etwa noch vorhandenes Phenylhydrazin zu zerstören. Dann wurde mit konz. Ammoniak wieder alkalisch gemacht, in Äther aufgenommen und schließlich im Vakuum rektifiziert. Nach mehrfacher Destillation siedete die Verbindung unter 10 mm Druck konstant bei 181,4°.

Das *2-Phenyl-7-methyl-tetrahydro-indazol* ist ein farbloses Öl von bitterem Geschmack und sehr schwach basischem Charakter. Es ließ sich auf keine Weise in ein krystallisiertes Salz überführen, lieferte insbesondere auch kein faßbares Perchlorat und konnte dadurch von dem 1-Isomeren getrennt werden. In den meisten organischen Mitteln ist die Substanz löslich.

0,0989 g Subst.: 11,1 ccm N (15°, 755 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,0.

Jodmethylat. Das Phenyl-derivat wurde 7 Stdn. mit der dreifachen Menge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 5—6 maligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und absolutem Äther war der Körper rein. Kleine, weiße Blättchen. Löslichkeitsverhältnisse wie bei den analogen Salzen. Schmelzp. 172°.

0,3102 g Subst.: 0,2050 g AgJ.

$C_{15}H_{19}N_2J$ Ber. J 35,8 Gef. J 35,7.

Bei der trocknen Destillation wurde das 2-Phenyl-hydroindazol in einer Ausbeute von 95 Proc. d. Th. zurückgewonnen.

1-Phenyl-7-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol.

Gibt man zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Oxymethylen-ketons die äquimolekulare Menge salzsaures Phenylhydrazin, so scheidet sich unter Erwärmung ein braunes Öl ab, dessen Menge beim Stehen zunimmt. Man verdünnt mit Wasser, nimmt mit Äther auf, schüttelt zur Entfernung von Oxymethylen-derivat mit Lauge durch und rektifiziert. Man erhält so in etwa 70-proc. Ausbeute ein dickes Öl, das unter 10 mm Druck zwischen 174° und 182° siedet und ein Gemisch von etwa 2 Tln. 1-Phenyl-derivat und 1 Tl. des 2-Isomeren darstellt.

Zur Trennung löst man das Produkt in wenig absolutem Äther, fügt etwas Eisessig zu und läßt dann ein gekühltes Gemisch gleicher Raumteile 70-proc. Perchlorsäure und Essigsäureanhydrid zutropfen. Arbeitet man in

Digitized by Google

genügend konz. Lösung, so fällt das 1-Phenyl-derivat als *Perchlorat* quantitativ aus. Das Salz krystallisiert aus Eisessig in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 214—215°. In Eisessig ist es mäßig löslich, leicht in Alkohol und ähnlichen Mitteln.

Das aus dem Perchlorat in Freiheit gesetzte *1-Phenyl-derivat* siedete unter 10 mm Druck bei 175° (F. g. i. D.). Es ist ein farbloses, zähflüssiges Öl.

0,0899 g Subst.: 10,5 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,4.

Über die Einwirkung von *freiem, essigsaurem* und *salzsaurem* Phenylhydrazin bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, s. S. 290.

Um die Vermutung, daß die Wirkung der Wasserstoffionen auf das Mengenverhältnis auf einer Zurückdrängung der Dissoziation des Oxymethylenketons und einer entsprechenden Vermehrung der Aldoform beruhe, experimentell zu prüfen, bestimmte man die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen des Ketons mit und ohne Salzsäurezusatz. Die erhaltenen Kurven bestätigten die ausgesprochene Vermutung, deuteten aber gleichzeitig auf Nebenreaktionen hin.[1])

Jodmethylat. Wurde analog dem Isomeren dargestellt und schmolz bei 154°. Bei der Spaltung entstand wieder das *1-Phenyl-derivat.*

0,2842 g Subst.: 0,1863 g AgJ.

$C_{15}H_{19}N_2J$ Ber. J 35,8 Gef. J 35,4.

7-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazyl-essigsäure-(2).

5,3 g Methyl-hydroindazol und 7 g Bromessigsäureester wurden $1^1/_2$ Arbeitstage auf dem Wasserbad erwärmt. Das entstandene honigartige bromwasserstoffsaure Salz, das auch beim Verreiben mit absolutem Alkohol nicht erstarrte, zersetzte man durch Alkali und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Der Ester ging unter 14 mm Druck bei 167—168° über. Die Ausbeute betrug 62 Proc. d. Th.

Aus stark verdünnter ätherischer Lösung fiel auf Zusatz von Pikrinsäure sofort das *Pikrat* aus, das roh bei 127—130° schmolz und diesen etwas unscharfen Schmelzpunkt auch bei 5—6 maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Benzol und anderen Mitteln nicht änderte. Aus dem Filtrat konnte beim Einengen noch etwas von der gleichen Substanz gewonnen werden. Ein Isomeres wurde nicht gefunden.

Der aus dem Pikrat zurückgewonnene *Ester* siedete unter 14 mm Druck bei 166,5—167,5° (F. g. i. D.) und stellte ein farbloses, dickflüssiges Öl dar.

0,0887 g Subst.: 10,1 ccm N (18,5°, 751 mm).

$C_{12}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 12,6 Gef. N 12,9.

---

[1]) Genaueres s. Heidenreich, Dissert., S. 34f. u. 86ff.

Digitized by Google

Ein Versuch nach der Alkalimethode lieferte neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial den gleichen Ester. Eine isomere Verbindung war auch hier nicht entstanden.

Durch Erwärmen mit Lauge wird der Ester leicht verseift; die freie Säure läßt sich aus Wasser oder einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisieren.

Die *7-Methyl-tetrahydro-indazyl-essigsäure*-(2) bildet weiße Nädelchen, schmilzt bei 168—169° und ist in warmem Wasser, Alkohol und Benzol löslich, in Petroläther dagegen unlöslich.

0,0932 g Subst.: 12,0 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,6.

Dieselbe Säure wurde direkt durch eintägiges Erhitzen vom hydrierten Indazol mit Monochloressigsäure auf dem Wasserbad gewonnen. Das *Silbersalz* der Säure ist ein weißes, lichtempfindliches Pulver.

Notiz zur Arbeit „Das kinetische Verhalten der Mischungen isomerer Nitrophenole bei der Reduktion mit Zinnchlorür“;

von *Alfons Klemenc.*

(Eingelaufen am 11. Dezember 1923.)

(Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.)

In der genannten Arbeit[1]) habe ich die bemerkenswerte Tatsache hervorgehoben, daß bei der Reduktion von Mischungen isomerer Nitrophenole sich diese so verhalten, als ob es sich um einen einzigen reduzierbaren Stoff von der Gesamtkonzentration der Summe der beiden Nitrophenole handle. Im experimentellen Material ist dort jedoch insofern eine Lücke vorhanden, als sie den Einwand gestattet, daß diese Regelmäßigkeit bei der Reduktion vielleicht zufällig an die eine Säurekonzentration (C = 1,17) gebunden ist, bei welcher die Untersuchungen ausgeführt worden sind, und es ist nötig, auch bei anderen Säurekonzentrationen die Untersuchung zu machen.

Nun folgen die diesbezüglichen Messungen, bei welchen die Bezeichnungsweise dieselbe ist wie in der ersten Arbeit.

[1]) A. (Herzig-Festschrift) **433**, 351 (1923).

Digitized by Google

I.

$a = 0{,}003165, \frac{b}{3} = 0{,}004005, c = 0{,}469.$

t	$\frac{b}{3} - x$	k_2
21,45	0,003869	1,09
45,8	3722	1,13
69,5	3444	1,64
147,5	3329	0,96
190,2	3146	1,01
	Mittel	1,16

II.

$a = 0{,}003165, \frac{b}{3} = 0{,}004005, c = 1{,}077.$

t	$\frac{b}{3} - x$	k_2
21,5	0,003664	1,29
28,9	3562	1,28
45,1	3371	1,24
69,2	2905	1,02
	Mittel	1,20

III.

$a = 0{,}007382, \frac{b}{3} = 0{,}009394, c = 1{,}10$

t	$\frac{b}{3} - x$	k_2
8,06	0,008678	1,27
27,0	7310	1,35
48,7	6489	1,21
114,5	4911	1,10
	Mittel	1,26

IV.

$a = 0{,}003493, \frac{b}{3} = 0{,}007370, c = 2{,}70.$

t	$\frac{b}{3} - x$	k_2
2,45	0,006500	6,29
4,26	6055	6,19
6,5	5378	7,79
8,2	4858	9,95
	Mittel	7,55

Das Konzentrationsgebiet, in welchem die Säure variiert werden kann, ist sehr gering, da die Reaktion ungemein langsam verläuft; bei einer Konzentration über 2n geht aber wieder die einfache Proportionalität der Geschwindigkeit von der Säurekonzentration verloren. Siehe Versuch IV.

Aber man sieht, daß die aufgezeigte Eigenschaft *von der Säurekonzentration unabhängig ist*, womit die volle Gleichheit im Verlauf dargetan ist.

Die vorgenannte Arbeit ist mit Unterstützung der van t'Hoff-Stiftung ausgeführt worden, wofür auch an dieser Stelle der Dank ausgedrückt wird.

(Geschlossen am 12. Januar 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google